JAN 22 1947

NEUE FOLGE · BAND 159 · HEFT 8—10

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von
O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 27. Oktober 1941

INHALT

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium d. Universität Freiburg i. Br.

Werner Kern und Erich Brenneisen: Über heteropolare Molekülkolloide, III. Polymere Amine als Modelle des Eiweißes. Mit 4 Abbildungen 193

Werner Kern und Erich Brenneisen: Über heteropolare Molekülkolloide, IV. Untersuchungen an Salzen polymerer Amine und an Polyäthyleniminen. Mit 11 Abbildungen 219

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und E. Jaensch: Konstitution der Autoxydationsprodukte von Indandion-anilen 241

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Ludwig Anschütz und Robert Neher: Zum Isomerieproblem der Disalicylide. 1. Mitteilung: Über das Disalicylsäure-anhydrid und seine Umwandlung in α- und β-Disalicylid 264

Manuskripte sind zu senden an
Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

ULTRA-JONOGRAPH

für pH-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen. — Listen, auch über alle anderen zur pH-Messung und -Kontrolle dienenden Apparate, senden:

F. & M. LAUTENSCHLÄGER, MÜNCHEN 15

Lindwurmstraße 29/31

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 159, Heft 8—10 27. Oktober 1941

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Über heteropolare Molekülkolloide, III [1]

Polymere Amine als Modelle des Eiweißes [2]

Von **Werner Kern** und **Erich Brenneisen**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1941)

Heteropolare Molekülkolloide sind makromolekulare Verbindungen, bei denen die Makromoleküle eine große Zahl ionisierbarer Gruppen tragen. Je nach der Art dieser Gruppen spricht man von makromolekularen, polyvalenten Säuren, Basen oder Ampholyten. Natürliche polyvalente Säuren sind z. B. die Polysaccharidsäuren, Polynucleinsäuren; polyvalente Basen liegen in basischen Eiweißstoffen, und Ampholyte in den Proteinen vor. Da diese Stoffe einen sehr komplizierten Bau besitzen, wurden schon vor längerer Zeit von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern synthetische Produkte als Modellsubstanzen herangezogen. Eingehende Untersuchungen liegen an den Polyacrylsäuren [3] vor. Ein ebensolches einfaches Modell für polyvalente Basen kam bisher noch nicht zur Untersuchung.

---

[1] Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1938. D 25.

[2] Über heteropolare Molekülkolloide I und II vgl. W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 249 (1938); (A) **181**, 283 (1938); zugleich 277. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 276. Mitt. H. Staudinger, Kautschuk **17**, 101 (1941).

[3] H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107 (1929); H. Staudinger u. H. W. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2091 (1931); H. Staudinger u. E. Trommsdorf in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag J. Springer, Berlin 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 249 (1938); ebenda S. 283; Biochem. Z. **301**, 338 (1939); Z. physik. Chem. (A) **184**, 197 (1939); ebenda S. 302.

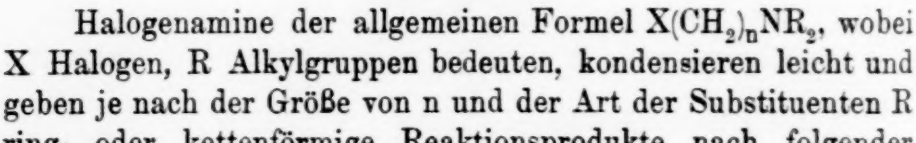
Zwar sind hochmolekulare Basen und deren Salze schon öfters erhalten, aber als basische, heteropolare Molekülkolloide noch wenig bearbeitet worden. So erhielten z. B. Staudinger und Reuss[1]) durch Einwirkung von Trialkylphosphinen auf Kautschukdibromid wasserlösliche Salze von Kautschukphosphoniumbasen. Durch Abspaltung der Acetylgruppen im Chitin entsteht ein basisches Polysaccharid[2]). Die Konstitution dieser aus Naturstoffen erhaltenen Basen ist allerdings nicht mit der wünschenswerten Sicherheit festgelegt. Dagegen konnte man erwarten, daß synthetische polyvalente Basen, insbesondere Amine, einfache und in ihrer Konstitution festliegende Modelle abgeben werden. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit solche polysäurige Basen und deren Salze untersucht.

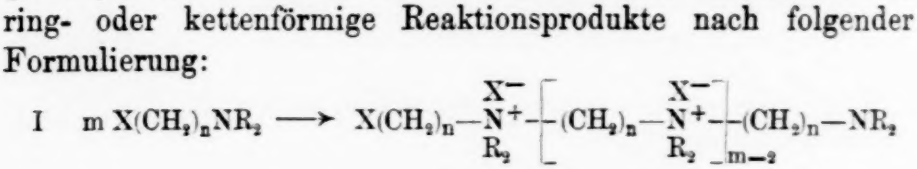
Im folgenden sind zunächst die wichtigsten Methoden zusammengefaßt, durch die basische hochmolekulare Verbindungen erhalten werden können. Sodann wird die Darstellung einiger Polyamine und ihrer Salze behandelt; insbesondere werden Untersuchungsergebnisse über die Polymerisation des Äthylenimins und die Konstitution des Polyäthylenimins mitgeteilt. Einer weiteren Arbeit bleibt die Untersuchung der dargestellten polysäurigen Basen in physikalisch-chemischer Hinsicht vorbehalten.

A. Bisherige Untersuchungen, die zur Darstellung polymerer Basen führten

I. Kondensation von Halogenaminen und von Dihalogeniden mit Diaminen

Halogenamine der allgemeinen Formel $X(CH_2)_nNR_2$, wobei X Halogen, R Alkylgruppen bedeuten, kondensieren leicht und geben je nach der Größe von n und der Art der Substituenten R ring- oder kettenförmige Reaktionsprodukte nach folgender Formulierung:





[1]) H. Staudinger, Kautschuk 3, 63 (1927); E. Reuss, Dissertation Zürich 1926.

[2]) K. H. Meyer u. H. Wehrli, Helv. chim. Acta 20, 353 (1937).

III $$X(CH_2)_nNR_2 \longrightarrow (CH_2)_{n-2}\begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix}\begin{matrix} X^- \\ N^+R_2 \end{matrix}$$

Durch das tertiäre N-Atom ist, entsprechend der Formulierung, nur eine lineare Kondensation möglich. Bei sekundären oder gar primären Aminen können wegen der reaktionsfähigen H-Atome verzweigte Moleküle entstehen. C. S. Marvel[1]) und Mitarbeiter fanden, daß für $n < 5$ im allgemeinen cyclische Produkte erhalten werden. Ist hingegen $n > 5$, so nimmt mit steigendem Wert für n die Neigung zur Bildung langkettiger Produkte zu. Bedeutet $n = 3$ und $R = CH_3$, so wird ebenfalls ein Kettenpolymeres erhalten; dagegen ergibt $n = 3$ und $R = C_2H_5$, C_3H_7 oder C_4H_9 cyclische Verbindungen. Diese Versuchsergebnisse stehen mit den Ergebnissen von Carothers bei der Kondensation anderer bifunktioneller Verbindungen im Einklang[2]). H. Staudinger und H. v. Becker[3]) haben sich deshalb zur Herstellung einer Polyammoniumverbindung für Viscositätsuntersuchungen dieser Kondensationsmethode bedient; sie erhielten die Halogensalze linearer Polyamine durch Kondensation des 1-Brom-3-dimethylaminopropans. Es sind übrigens nicht nur aliphatische, sondern auch aromatische Halogenamine einer Selbstkondensation fähig, z. B. das Aminobenzylchlorid[4]).

Zu ähnlichen Verbindungen wie bei der Kondensation von Halogenaminen kommt man bei der Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen. Diese Methode ist einfacher als die vorhergehende, besonders da die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind. Bei der Kondensation von tertiären Diaminen mit Dihalogeniden entstehen die Salze linearer polymerer Amine[5]):

---

[1]) C. S. Marvel, W. H. Zartman u. O. D. Bluthardt, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2299 (1927); E. R. Littmann u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. **52**, 287 (1930); C. F. Gibbs u. C. S. Marvel. J. Amer. chem. Soc. **56**, 725 (1934) und frühere Arbeiten.

[2]) W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. **32**, 39 (1935), ferner die „Studien über Polymerisation und Ringbildung" in J. Amer. chem. Soc.

[3]) H. Staudinger u. H. v. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 879 (1937).

[4]) E. Wellmann u. C. Stickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1604 (1886); S. Gabriel u. Th. Posner, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3509 (1894).

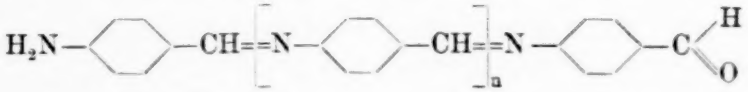
[5]) Ähnliche Produkte haben neuerdings auch technische Bedeutung erlangt. A. P. 2191753.

$$x\,R_2N{-}(CH_2)_nNR_2 + x\,X(CH_2)_m\,X + R_2N{-}(CH_2)_nNR_2 \longrightarrow R_2N{-}\left[{-}(CH_2)_n{-}\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{X'}{|}}{N^+}}{-}(CH_2)_m{-}\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{X'}{|}}{N^+}}{-}\right]_x{-}(CH_2)_n{-}NR_2$$

Dagegen liefert die Kondensation von primären oder sekundären Diaminen mit Dihalogeniden verzweigte Produkte, die vielfach unlöslich sind. Außerdem werden auch niedermolekulare Produkte durch Ringbildung erhalten.

II. Kondensation von Aminoaldehyden, von Diaminen mit Dialdehyden und von Aminen mit Formaldehyd

Aminoaldehyde sind schwer zugängliche Substanzen. Schon bei der Darstellung unterliegen sie der Selbstkondensation unter Bildung von Schiffschen Basen. Der p-Aminobenzaldehyd kondensiert z. B. zu folgendem Produkt:



Der m-Aminobenzaldehyd ist überhaupt nicht bekannt; bei dem Versuch seiner Darstellung erhält man nur ein Kondensationsprodukt. Früher wurden solche Kondensationen als innere Anhydridbildungen formuliert, z. B.:

Doch ist diese Auffassung sicher unrichtig. Als Schiffsche Basen lassen sich die Produkte leicht mit verd. Säuren spalten. Ihre Hydrierung könnte hochmolekulare sekundäre Amine liefern. Auch die Kondensation von Dialdehyden mit Diaminen führt zu hochmolekularen Schiffschen Basen[1]).

Die Kondensation von Anilin mit Formaldehyd liefert wahrscheinlich über eine Schiffsche Base , die in ihrer Konstitution dem Styrol vergleichbar ist, ein „Anilinharz", das technische Bedeutung besitzt[2]).

---

[1]) Unveröffentlichte Versuche von H. v. Becker.

[2]) K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 491 (1935); W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940).

III. Polymerisation von Vinylaminen und Äthylenimin

Das einfache monomere Vinylamin ist unbekannt. Bei dem Versuch seiner Darstellung erhält man stets Äthylenimin. Hingegen kennt man einige Derivate, wie das von K. H. Meyer und H. Hopff[1]) dargestellte N-Dimethylvinylamin, sowie das von J. v. Braun und G. Kirschbaum[2]) erhaltene N-Methylvinylanilin. Beide Verbindungen zeigen große Neigung zur Polymerisation. So polymerisiert frisch destilliertes N-Dimethylvinylamin bereits nach 12 Stunden zu einer vollständig festen, weißen Masse, während das N-Methylvinylanilin beim Stehen in eine zähe, rote Masse übergeht. Auch Vinylpyridin[3]) läßt sich polymerisieren und bildet polymere Produkte, die in Säuren löslich sind. Die gebildeten Polymere sind aber bisher nicht näher untersucht worden.

Das Äthlenimin ist leichter zugänglich[4]) als die Vinylamine. Äthylenimin polymerisiert ebenso wie Äthylenoxyd und bildet hierbei Kettenmoleküle von folgendem Bau:

$$\ldots\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}\ldots$$

Diese Polymerisationsfähigkeit des Äthylenimins wurde erstmals von A. Ladenburg und J. Abel[5]) bei seiner Darstellung beobachtet. Als Polymerisationsprodukte haben sie ein dimolekulares, das Piperazin, und höhere Polymere gefunden. Die Polymerisation des Äthylenimins liefert im Gegensatz zur Kondensation von Aminohalogeniden, bei der Salze erhalten werden, freie polymere Basen.

B. Darstellung polymerer Amine und ihrer Salze

Auf Grund der oben zusammengefaßten Ergebnisse früherer Bearbeiter haben wir zur Darstellung polymerer Basen zwei Methoden angewandt.

I. Die Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen.

II. Die Polymerisation von Äthylenimin.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2274 (1921).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2261 (1919).
[3]) DRP. 695 098.
[4]) H. Wenker, J. Amer. chem. Soc. 57, 2328 (1935).
[5]) Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 758 (1888).

Im Folgenden werden unsere Erfahrungen bei der Darstellung und Reinigung der Stoffe, sowie ihre Eigenschaften mitgeteilt. Ferner wurde die Polymerisation des Äthylenimins näher untersucht.

I. Die Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen

Als Dihalogenide wurden Trimethylenbromid, Pentamethylenbromid und Dekamethylenbromid verwendet, als Diamine Tetramethyl-äthylendiamin und Tetramethyl-trimethylendiamin. Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe galt es, Ringbildung und Verzweigung auszuschließen, da die Ringbildung zu niedermolekularen und die Verzweigung zu unlöslichen Produkten führt. Wir verwendeten deshalb tertiäre Amine und wählten die Kettenlänge und die Zusammenstellung der Diamine und Dihalogenide unter diesen Gesichtspunkten aus.

Die Kondensation von Tetramethyl-äthylendiamin mit Dekamethylenbromid (Molverhältnis 1:1) liefert das Poly-dekamethylen-[tetramethyläthylendiammonium]-dibromid das wir der Einfachheit halber als Poly-(10,2)-ammoniumbromid bezeichnen:

$$x\,Br(CH_2)_{10}Br + x\,(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2 \longrightarrow -\left[-(CH_2)_{10}-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-(CH_2)_2-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-\right]_x-$$

Poly-(10, 2)-ammoniumbromid

In entsprechender Weise werden erhalten

$$-\left[-(CH_2)_3-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-(CH_2)_2-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-\right]_x-$$

Poly-(3,2)-ammoniumbromid

und

$$-\left[-(CH_2)_5-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-(CH_2)_2-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-\right]_x-$$

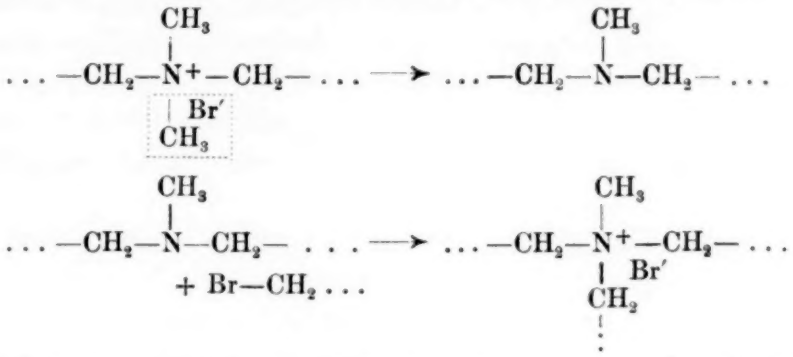
Poly-(5,2)-ammoniumbromid

Durch Kondensation von Tetramethyl-trimethylendiamin und Trimethylenbromid entsteht das Poly-trimethylendimethylammoniumbromid:

$$-\left[\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-(CH_2)_3-\underset{(CH_3)_2}{\overset{Br'}{N^+}}-(CH_2)_3-\right]_x-$$

das mit dem durch Kondensation des — allerdings wesentlich schwerer zugänglichen — Dimethylamino-trimethylenbromid entstehenden Produktes[1]) in der Konstitution übereinstimmt.

Die Kondensationen verlaufen bei niederen Temperaturen wesentlich langsamer als bei höheren. Wenn wir trotzdem niedere Temperaturen (20—100°) bevorzugt haben, so liegt dies an einer unerwünschten Nebenreaktion, die zu unlöslichen, offenbar verzweigten Produkten führt. Diese Verzweigung kann man sich so vorstellen, daß am quaternären Stickstoff CH_3Br abgespalten wird, wodurch ein der weiteren Kondensation zugängliches tertiäres N-Atom in der Kette entsteht, das mit endständigen Br-Atomen anderer Ketten reagieren kann.



Solche verzweigte Produkte sind, wenn durch die Verzweigung eine Verknüpfung oder Vernetzung der Molekülketten stattgefunden hat, unlöslich und nur begrenzt quellbar[2]). So wurde in einem Falle durch Trocknen bei zu hoher Temperatur aus einem löslichen Poly(2,3)-ammoniumbromid ein unlösliches, stark quellbares Produkt erhalten.

Die Kondensationen wurden mit kleinen Ansätzen in zugeschmolzenen Reagensgläsern bei 20—100° ausgeführt. Nach 3—4 Stunden entstanden glasige Produkte; zur Vollendung der Reaktionen wurde noch 2 Tage auf 100° erhitzt. Die so erhaltenen Produkte sind harzig, hygroskopisch, fadenziehend, wasserlöslich und von adstringierendem, lang anhaltendem, bitterm Geschmack. Ihre wäßrigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Die Produkte wurden in Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit

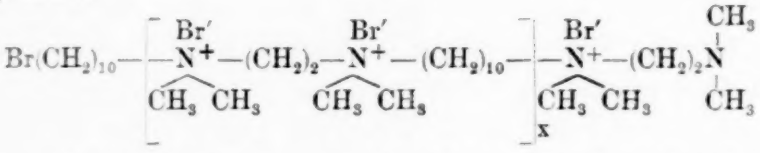
[1]) H. Staudinger u. H. v. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 879 (1937).

[2]) Man vergleiche die durch Divinylbenzolzusatz zu Styrol erhaltenen begrenzt quellbaren Polystyrole: H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

Äther von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien befreit. Eine fraktionierte Fällung zur Trennung von nieder- und höhermolekularen Anteilen erwies sich als nicht möglich. Von den zur Fällung angewandten organischen und anorganischen Reagentien ergab nur Perchlorsäure eine die ganze Lösung in Gestalt kleiner Tröpfchen durchsetzende Trübung. Dagegen führte die Dialyse zum Ziel. Die niedermolekularen Anteile diffundierten und wurden nicht weiter untersucht. Die wäßrigen Dialysenrückstände wurden i. V. eingedampft und schließlich im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die festen, sehr zähen Produkte sind hemikolloid und bestehen aus Fadenmolekülen mit Molekulargewichten von schätzungsweise 3000—10000. Sie sind äußerst hygroskopisch und daher sehr schwer zu trocknen.

Die Konstitution der erhaltenen Polymeren im Sinne der angegebenen Formulierung ist durch die übersichtliche Synthese sichergestellt; sie wurde durch Analysen bestätigt, durch die gleichzeitig eine Gewähr für die Reinheit der Produkte gegeben ist. Wir haben insbesondere Brombestimmungen ausgeführt, da dies auch für unsere späteren Untersuchungen[1]) wichtig war. Ohne sie wäre z. B. die Auswertung der osmotischen Messungen unmöglich gewesen.

Durch die Bestimmung nach Carius erhält man den Gesamtbromgehalt. In den Makromolekülen befindet sich in der Kette ionisierbares und endständig homöopolar gebundenes Brom, z. B.:



Das ionisierbare Brom läßt sich gesondert bestimmen. Das nichtionogene Brom ergibt sich als Differenz des Gesamtbromgehalts und des ionisierbaren Broms. Leider liefert diese Methode sehr ungenaue Werte. Es wäre sonst aus dem nichtionisierbaren Bromgehalt die Bestimmung des Molekulargewichtes nach einer Endgruppenmethode, wie sie von C. F. Gibbs, E. R. Littmann u. C. S. Marvel[2]) für Polyammoniumhalogenide angewandt wurde, möglich gewesen.

Die Brombestimmungen machten große Schwierigkeiten: das hochmolekulare Polykation erwies sich als sehr störend. Bei der Methode nach Volhard entstand durch kolloides Silberbromid eine Färbung, die das Auftreten der Eisenrhodanidfärbung nur schwer erkennen ließ.

[1]) Vgl. nachstehende Arbeit.

[2]) Vgl. S. 195, Anm. 1.

Auch bei der Bestimmung nach van der Meulen[1]), die von Doering[2]) weiter ausgearbeitet wurde, hatten wir zuerst keinen Erfolg. Das Bromion wird hier zunächst durch Oxydation in Bromat übergeführt. Fügt man nun der angesäuerten Lösung Kaliumjodidlösung zu, so wird Jod frei. Das hochmolekulare Kation wird aber durch eine gewisse Menge ausgeschiedenen Jods in Form brauner Flocken ausgefällt. Diese Schwierigkeit konnten wir umgehen; wir gaben zur Analysenlösung nicht sofort einen Kaliumjodidüberschuß, sondern ließen die Kaliumjodidlösung tropfenweise zufließen. Das ausgeschiedene Jod fingen wir sofort mit Thiosulfatlösung ab. Rasches Arbeiten war dabei unerläßlich, um zu zuverlässigen Werten zu gelangen. Obwohl die Analysen mit möglichster Sorgfalt ausgeführt wurden, schwanken die Werte etwas und liegen meistens etwas zu niedrig.

Tabelle 1

Brombestimmungen an Poly-ammoniumbromiden

	Ber.	Gef.	Methode
Poly-dimethylaminotrimethylenbromid	48,13	47,12	(Carius)
		46,86	(Doering)
		45,90	(Volhard)
Poly-(10,2)-ammoniumbromid	38,40	38,62	(Doering)

Daß der Gesamtbromgehalt (Carius) zu niedrig ist, kann durch eine geringfügige, nicht vermeidbare Membranhydrolyse erklärt werden.

II. Die Polymerisation des Äthylenimins zu Polyäthyleniminen.

Äthylenimin polymerisiert ebenso wie das analog gebaute Äthylenoxyd. Die nächstliegende Annahme für den Bau des polymeren Produktes ist ein Kettenmolekül folgender Konstitution:

. . . —CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH— . . .

in Analogie zur Polyäthylenoxydkette, deren Konstitution auf Grund der Arbeiten von Staudinger, Schweizer und Lohmann[3]), sowie von Sauter[4]) sichergestellt ist:

. . . —O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2— . . .

[1]) Chem. Weekbl. **28**, 82 (1931).

[2]) H. Doering, Z. analyt. Chem. **108**, 255 (1937).

[3]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2395 (1929); H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin, 1932, S. 288, ferner in Liebigs Ann. Chem. **505**, 41, (1933).

[4]) E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **21**, 162 (1933).

Es wird sich zeigen, daß das Polyäthylenimin einen etwas komplizierteren Bau besitzt.

Die Polymerisationsfähigkeit des Äthylenimins wurde, wie schon erwähnt, von Ladenburg und Abel[1]) beobachtet.

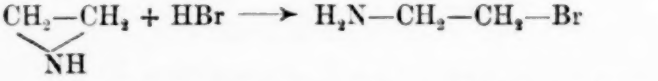
Die polymeren Produkte wurden dann später in einigen Patenten[2]) beschrieben; ihre Untersuchung steht aber noch aus. Die Polymerisation des Äthylenimins zu hochmolekularen, polyvalenten Aminen bot für unsere Untersuchungen besondere Vorteile, da hierbei freie polymere Basen und keine Salze wie bei der Polykondensation von Diaminen mit Dihalogeniden erhalten werden. Wir haben deshalb die Polymerisation des Äthylenimins und die Konstitution des Polyäthylenimins einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

1. Theoretisches über den Mechanismus der Polymerisation des Äthylenimins

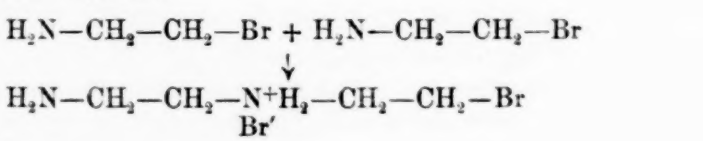
Wenn man sich über den Mechanismus der Polymerisation des Äthylenimins eine Vorstellung machen will, so muß man von der Konstitution des monomeren Äthylenimins und den zu erwartenden Reaktionen ausgehen. Entsprechend wie bei anderen kondensierbaren und polymerisierbaren Verbindungen, z. B. dem Äthylenoxyd oder dem Formaldehyd, kann man 3 verschiedene Mechanismen annehmen:

a) Polykondensation:

Die Polymerisierung des Äthylenimins wird durch Säuren katalysiert. Säuren, wie z. B. Bromwasserstoffsäuren, spalten das Äthylenimin und lagern sich an; mit HBr entsteht z. B. Aminoäthylbromid:

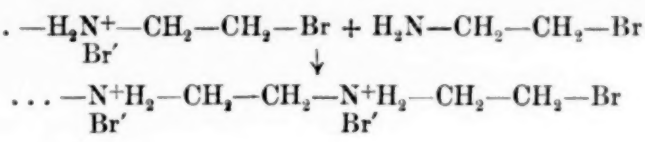


Wir wissen, daß solche Aminobromide kondensieren können. Die Polykondensation kann dann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



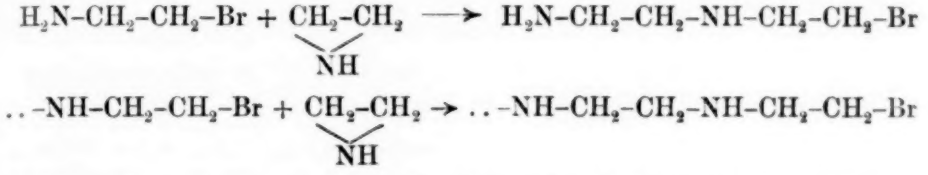
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 758 (1888).

[2]) E. P. 461354; C. I, 4862 (1937). F. P. 808310; C. I, 5081 (1937). DRP. 665791.



b) Kondensierende Polymerisation:

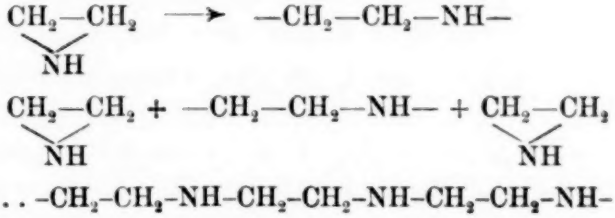
Das Anlagerungsprodukt des sauren Katalysators an Äthylenimin, z. B. das β-Aminoäthylbromid, lagert durch fortlaufende Kondensation unter Wanderung des Bromatoms Äthylenimin an:



Polykondensation und kondensierende Polymerisation liefern meist, wie wir von anderen Polykondensationsprozessen wissen[1]), nur hemikolloide Produkte, da die Reaktionsmöglichkeit endständiger Gruppen mit zunehmender Molekülgröße abnimmt.

c) Kettenpolymerisation:

Durch den Katalysator werden Äthyleniminmoleküle aktiviert. Diese Aktivierung kann man sich als Anregung oder Bildung eines energiereichen Isomeren, aber auch als einfache Ringsprengung, also Bildung von Diradikalen vorstellen. An die aktivierten Moleküle lagern sich andere Äthyleniminmoleküle an.



Bisher unbekannte Reaktionen brechen schließlich die Ketten ab, wobei Endgruppen gebildet werden. Durch Kettenpolymerisation können sehr hochmolekulare Produkte entstehen. Die nachfolgenden Untersuchungen sind u. a. auch zur Entscheidung der Frage des Polymerisationsmechanismus ausgeführt worden.

---

[1]) z. B. die Bildung von Polyestern aus Glykol und Bernsteinsäure. W. H. Carothers u. G. L. Dorough, J. Amer. chem. Soc. 52. 711 (1930).

2. Katalysatoren und Inhibitoren der Polymerisation des Äthylenimins

Äthylenimin, das wir aus Äthanolamin im wesentlichen nach den Angaben von Wenker[1]) hergestellt haben, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 55—56° siedet und sich mit der Zeit kaum verändert. Immerhin haben wir bei der Destillation eines längere Zeit aufbewahrten, ehedem reinen Präparates neben sehr geringen Mengen an Piperazin auch einen nicht destillierbaren, zähen Rückstand, ein Polyäthylenimin, erhalten. Reines Äthylenimin zeigt keine thermische Polymerisation; es bleibt z. B. beim längeren Erhitzen auf 100° unverändert.

Als Polymerisationskatalysatoren sind in Patenten[2]) Säuren angegeben. Wir haben für die Polymerisation insbesondere 40%-ige Bromwasserstoffsäure und Borfluoridessigsäure[3]) angewandt. Für die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit erwiesen sich p-Toluolsulfosäure und insbesondere Sulfanilsäure wegen der bequemen Dosierung als sehr geeignet. Unwirksam sind dagegen Na, K und Na-amid, die die Polymerisation von Äthylenoxyd und Butadien katalysieren; ebenso zeigen keine Einwirkung KOH, aktives Al-oxyd und Sr-karbonat die ebenfalls Äthylenoxyd polymerisieren. Die in der Literatur angegebene Wirksamkeit von Peroxyden[4]), die die Polymerisation von Vinylverbindungen auslösen, auf die Polymerisation des Äthylenimins können wir nicht bestätigen. Benzoylperoxyd, Tetralinperoxyd[5]) und H_2O_2 zeigen unter denselben Bedingungen wie bei der Katalyse durch Säuren keine Einwirkung; man kann wohl annehmen, daß in den Fällen, in denen eine Polymerisation beobachtet wurde, z. B. in wäßriger Lösung, diese auf einer primären Bildung von Säuren beruht. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es sehr wahrscheinlich, daß der Polymerisationsmechanismus bei Vinylverbindungen ein anderer ist wie bei Äthylenimin. Diese Auffassung wird auch durch folgende

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. 57, 2328 (1935).

[2]) E. P. 461354 C. I, 4862 1937; F. P. 808310 C. I, 5081 (1937). DRP. 665791.

[3]) H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2] 141, 123 (1934).

[4]) E. P. 461354 C. I, 4862 (1937).

[5]) Tetralinperoxyd gibt eine orangerote Verfärbung.

Beobachtungen nahegelegt: Inhibitoren wie Chinon und Phenol[1]), die bei Vinylverbindungen als Stabilisatoren wirken, zeigen bei der durch Säuren katalysierten Polymerisation des Äthylenimins keine Einwirkung; die Polymerisation verläuft ebenso wie bei Abwesenheit dieser Stoffe.

Eine sehr interessante Beobachtung bei der Polymerisation des Äthylenimins ist der mehrfach festgestellte explosionsartige Verlauf[2]). Der Katalysator und dessen Konzentration, die Polymerisationstemperatur und die Vorbehandlung sind hierbei die ausschlaggebenden Faktoren.

Während wir bei den Versuchen mit Bromwasserstoffsäure bisher keine Explosionen beobachten konnten, zeigen Polymerisationen mit BF_3-essigsäure und Sulfanilsäure häufig einen explosionsartigen Verlauf. Man kann für jede Katalysatorkonzentration ungefähr eine Temperaturgrenze angeben, oberhalb derer die Polymerisation meist eine sehr heftige Form annimmt (Tab. 2). Große Versuchsansätze mit unverdünntem Äthylenimin können nur sehr schlecht gehandhabt werden. Wir waren deshalb genötigt, in kleineren Ansätzen mit geringen Katalysatorkonzentrationen und bei niederen Temperaturen zu arbeiten, wenn auch dadurch die Polymerisationszeit wesentlich heraufgesetzt wurde.

Die Beobachtungen über den Einfluß von Katalysatoren und Inhibitoren auf die Polymerisation des Äthylenimins erlauben einige Aussagen über den Reaktionsmechanismus. Für eine Kondensation oder eine kondensierende Polymerisation, wie sie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde, spricht die Katalyse durch Säuren, welche die Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen nur wenig beeinflussen. Peroxyde, die dagegen die Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen in vielen Fällen überhaupt erst auslösen, sind unwirksam. Entsprechend kann auch die Unwirksamkeit von Inhibitoren, welche die Polymerisation von Vinylverbindungen verhindern, auf die durch Säuren katalysierte Polymerisation des Äthylenimins

[1]) Beim Phenol könnte man auf Grund seiner Eigenschaft als schwache Säure sogar eine polymerisationsfördernde Wirkung erwarten. Dies ist auch in geringem Maße der Fall.

[2]) Über einen explosionsartigen Verlauf bei der Polymerisation von Vinylverbindungen vgl. den Vortrag von G. V. Schulz auf der Bunsentagung Frankfurt a. M. 1941.

Tabelle 2

Polymerisationsverlauf von unverdünntem Äthylenimin mit verschiedenen Katalysatoren in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur

Temperatur	Menge Äthylenimin	Katalysator	Katalysatorkonzentr. in g	Katalysatorkonzentr. in $\frac{g}{g\ Äthylenimin}$	Verlauf
Zimmertemp.	0,832	Sulfanils.	0,200	0,240	Keine Explosion
Zuerst 2 Tage bei Zimmertemp., dann 50°	0,832	„	0,010	0,012	„ „
desgl.	0,832	„	0,050	0,060	„ „
Sofort auf 40°	0,800 bis 0,886	„	0,030	0,037 bis 0,034	14 Versuche, keine Explosion
desgl.	0,846	„	0,060	0,071	Von 14 Vers. nach etwa 10 Min. 12 Vers. explod.
Sofort auf 50°	0,828 bis 0,865	„	0,030	0,036 bis 0,035	12 Versuche; keine Explosion
desgl.	0,846	„	0,030	0,036	Von 12 Versuch. 8 explodiert
		Borfluorid-essigsäure	ccm	$\frac{ccm}{ccm\ Äthylenimin}$	
Von −75° rasch auf Zimmertemp.	20 ccm		1	0,05	Heftige Explos.
Von Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. auf 50°	1 „	„	0,008	0,008	Keine Explos.
Von Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. auf 50°	1 „	„	0,040	0,040	„ „
Zuerst 6 Tage bei Zimmertemp., dann 50°	5 „	„	0,150	0,030	Bei 3 Versuchen keine Explosion
		Bromwasserstoffsäure			
2 Tage Zimmertemp., dann 50°	5 ccm	40%-ig	0,150	0,030	Bei 3 Versuchen keine Explosion
desgl.	1 „	66%-ig	0,120	0,120	Keine Explosion
4 Tage Zimmertemp., dann 50°	1 „	„	0,120	0,120	Bei 2 Versuchen keine Explosion
Sofort auf 100°	1 „	„	0,030	0,030	Keine Explosion
1 Tag Zimmertemp., dann 150°	5 „	„	0,150	0,030	Bei 2 Versuchen keine Explosion
Sofort auf 150°	1 „	„	0,030	0,030	Keine Explosion

gedeutet werden. Dagegen treten Explosionen, wie wir sie mehrfach beobachtet haben, bisher nur bei Polymerisationen auf, die nach einem Kettenmechanismus verlaufen. So sind Explosionen bei der Polymerisation von Äthylenoxyd[1]), Formaldehyd[2]), Acrylsäure[3]) und Vinylacetylen beobachtet worden. Die Äthyleniminexplosionen sind wie die Explosionen dieser Monomeren von großer Heftigkeit. Der Mechanismus der Polymerisation der Vinylverbindungen[4]), wie auch des Äthylenoxyds[5]) und des wasserfreien Formaldehyds[6]) ist die Kettenreaktion. Wenn wir trotzdem für die Polymerisation des Äthylenimins keinen Kettenmechanismus annehmen können, so spricht hierfür noch insbesondere der Vergleich von Äthylenimin mit Äthylenoxyd. Die Katalysatoren, die Äthylenoxyd polymerisieren, zeigen beim Äthylenimin trotz der analogen Struktur keine Einwirkung. Während man beim Äthylenoxyd mit geeigneten Katalysatoren sehr hochmolekulare Produkte erhalten kann, deren Entstehung durch eine Polykondensationsreaktion unmöglich ist, liefert die Polymerisation von Äthylenimin in allen Fällen nur relativ niedermolekulare Produkte. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Polymerisation des Äthylenimins eine Polykondensation oder eine kondensierende Polymerisation ist. Wir werden für diese Ansicht in dem zeitlichen Verlauf der Polymerisation und in der Struktur der Polyäthylenimine noch eine weitere Stütze finden.

3. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation von Äthylenimin

Die Kinetik von Polymerisationsprozessen ist in den letzten Jahren an mehreren Beispielen und mit verschiedenen Methoden

[1]) H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen. S. 290.

[2]) H. Staudinger u. W. Kern in H. Staudinger, a. a. O. S. 281.

[3]) H. Staudinger u. H. W. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2091 (1931).

[4]) H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935); G. V. Schulz, Ergebn. der exakt. Naturw. 17, 367 (1938).

[5]) H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen S. 289; vgl. dagegen die Anschauungen von S. Perry u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 62, 2599 (1940).

[6]) H. Staudinger u. W. Kern in H. Staudinger, a. a. O. S. 255.

bearbeitet worden. So wurde z. B. die Polymerisation des Styrols von Staudinger und Frost[1]), insbesondere von Schulz und Husemann[2]) nach einer Fällungsmethode untersucht; der polymerisierte Anteil wurde durch Fällung abgetrennt und zur Wägung gebracht. Mark und Mitarbeiter[3]) unterbrachen die thermische Polymerisation des Styrols durch Zugabe von Hydrochinon und bestimmten den polymerisierten Anteil durch Abdestillation des Monomeren. Wenn wir trotz der unverkennbaren Vorteile der Fällungsmethode diese nicht angewandt haben, so liegt dies daran, daß die Fällung des Polyäthylenimins und seine Trocknung große Schwierigkeiten bereiten, die die Destillationsmethode umgeht.

Eine abgewogene Menge (c_A) von monomerem Äthylenimin wurde mit Sulfanilsäure als Katalysator in zugeschmolzenen Reagensgläsern auf Polymerisationstemperatur gebracht. Nach bestimmten Zeiten (t) wurde die Polymerisation durch rasches

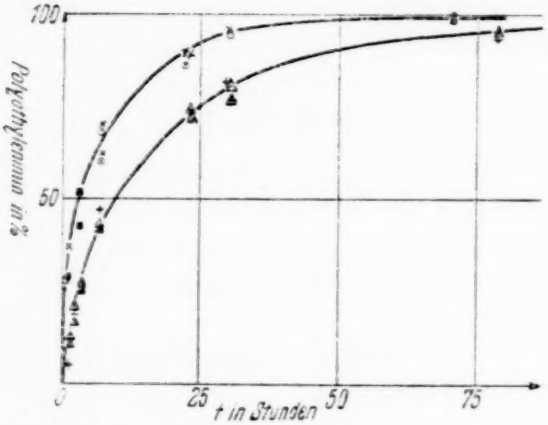


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Polymerisation von Äthylenimin.

Polymerisationstemp. 40°
gravimetrisch: △;
titrimetrisch: +

Polymerisationstemp. 50°
gravimetrisch: ⊙;
titrimetrisch: ×

Abkühlen auf etwa $-10°$ unterbrochen, das monomere Äthylenimin i. V. abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen. Das zurückbleibende Polyäthylenimin wurde gewogen (c_X gravimetrisch, Spalte 3 der Tab. 3), das überdestillierte Äthylenimin durch Rücktitration ($c_A - c_X$ titrimetrisch, Spalte 6 der Tab. 3) bestimmt. In Abb. 1 ist der Umsatz in % gegen die Zeit aufgetragen.

[1]) H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935).

[2]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 34, 187 (1936).

[3]) H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. (B) 31, 275 (1936); vgl. dazu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 34, 187 (1936).

Polymerisationstemperatur 50°; Katalysatorkonzentration: 80 mg Sulfanilsäure

Polymerisationstemperatur 50°; Katalysatorkonzentration: 80 mg Sulfanilsäure

t in Stunden	c_A in g	Polyäthylenimin c_X in g gravimetr.	Polyäthylenimin in % gravimetr.	$c_A - c_X$ in g gravimetr.	$c_A - c_X$ in g titrimetr.	c_A $c_A - c_X$ gravimetr.	c_A $c_A - c_X$ titrimetr.	c_{gm} der wäßrigen Lösung	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$
1	0,838	0,231	27,6	0,606	0,594	1,38	1,41	0,107	1,07
	0,848	0,240	28,3	0,608	0,533	1,39	1,59	0,111	1,04
3	0,844	0,432	51,3	0,411	0,408	2,05	2,08	0,201	1,06
	0,863	0,365	42,3	0,498	0,500	1,73	1,73	0,170	1,04
7	0,856	0,581	68,0	0,274	0,260	3,12	3,30	0,270	1,05
	0,864	0,519	60,2	0,344	0,321	2,51	2,69	0,241	1,51
22	0,848	0,733	86,6	0,115	0,090	7,40	9,44	0,341	0,82
	0,861	0,772	89,7	0,089	0,087	9,68	9,86	0,358	0,48
30	0,864	0,813	94,0	0,052	0,049	16,7	17,5	0,377	0,67
	0,865	0,814	94,2	0,051	0,047	17,1	18,4	0,378	0,37
70	0,851	0,840	98,9	0,011	0,012	81,1	71,5	0,437	0,86
	0,828	0,824	99,6	0,004	0,007	212	113	0,383	0,84
Polymerisationstemperatur 40°; Katalysatorkonzentration: 30 mg Sulfanilsäure									
1	0,800	0,098	12,3	0,702	0,706	1,14	1,13	0,046	1,44
	0,812	0,089	11,0	0,723	0,771	1,12	1,05	0,042	1,55
2	0,807	0,169	20,9	0,639	0,645	1,26	1,25	0,078	1,31
	0,819	0,147	18,0	0,672	0,677	1,23	1,21	0,068	1,77
3	0,817	0,216	26,4	0,601	0,599	1,36	1,36	0,080	1,20
	0,818	0,203	24,8	0,615	0,618	1,33	1,32	0,094	1,63
7	0,826	0,351	42,5	0,475	0,474	1,74	1,74	0,163	1,06
	0,825	0,358	43,5	0,466	0,432	1,77	1,91	0,167	1,04
23	0,814	0,588	72,3	0,226	0,234	3,60	3,48	0,273	1,06
	0,822	0,605	73,5	0,218	0,223	3,78	3,68	0,281	1,07
30	0,801	0,617	77,0	0,185	0,187	4,34	4,39	0,287	1,06
	0,810	0,656	80,9	0,155	0,151	5,24	5,36	0,305	1,06
78	0,887	0,844	95,1	0,043	0,042	20,4	21,9	0,392	0,75
	0,887	0,841	95,0	0,045	0,041	19,6	21,4	0,391	0,64

Wendet man die Gleichungen für monomolekulare und dimolekulare Reaktionen auf unsere Versuchsergebnisse an, so kann man auf Grund der Abb. 2 mit ziemlicher Sicherheit die

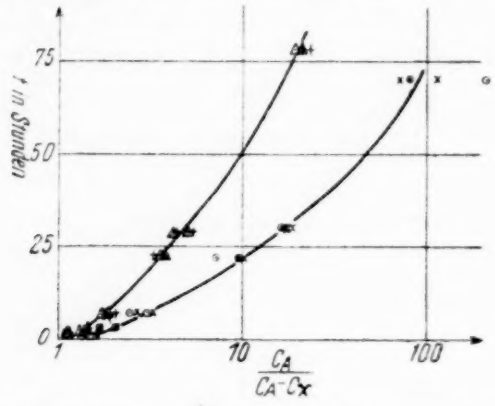


Abb. 2. Abhängigkeit von $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ (logarithmisch) von der Polymerisationszeit t. Signaturen wie in Abb. 1

Reaktion erster Ordnung ausschließen; bei einer monomolekularen Reaktion müßte $\frac{c_A}{c_A - c_X}$, logarithmisch gegen die Zeit t aufgetragen, Geraden ergeben. Wendet man dagegen die Gleichung für bimolekulare Reaktionen an, nach der $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ im gewöhnlichen

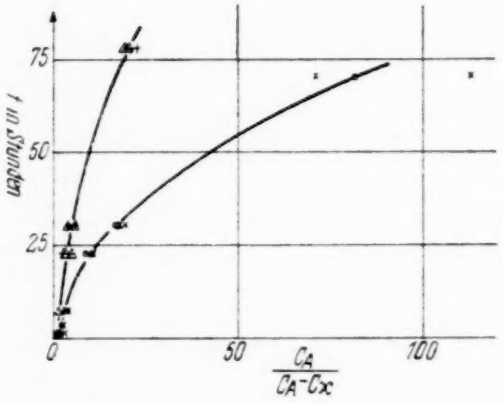


Abb. 3. Abhängigkeit von $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ von der Polymerisationszeit t. Signaturen wie in Abb. 1

Maßstab gegen die Zeit t aufgetragen, Geraden ergeben soll, so kann man erkennen (Abb. 3), daß über einen Zeitraum von mehr als 20 Stdn. diese Forderung angenähert erfüllt ist. Dies bedeutet,

daß bis zu etwa 70% Ausbeute (Abb. 1) der Reaktionsverlauf bimolekular ist. Für Polykondensationsreaktionen, z. B. für die Veresterung von Glykol mit Phthalsäure[1]), ebenso für die Veresterung der ω-Oxyundecansäure[2]) ist ein bimolekularer Reaktionsverlauf bis zu großen Umsätzen ebenfalls gezeigt worden. Auch der zeitliche Verlauf der Äthyleniminpolymerisation spricht also für eine Polykondensation oder kondensierende Polymerisation und weniger für einen Kettenmechanismus der Polymerisation; bei Kettenpolymerisationen verläuft die geschwindigkeitsbestimmende Startreaktion weder mono- noch bimolekular[3]).

Eine weitere Auswertung unserer Versuche ist nicht möglich, da wir über den Polymerisationsgrad der entstandenen Produkte keine sicheren Aussagen machen können. Da nämlich die Produkte recht niedermolekular sind, können ohne vorhergehende Fraktionierung keine osmotischen Messungen ausgeführt werden. Ebenso sind viscosimetrische Messungen (Spalte 9 und 10 von Tab. 3) nicht leicht auswertbar, da es sich um hemikolloide heteropolare Molekülkolloide handelt, bei denen, ähnlich wie bei der Polyacrylsäure, ionale und makromolekulare Viscositätserscheinungen sich überdecken[4]).

4. Darstellung und Charakterisierung der Polyäthylenimine

Die Polymerisation des Äthylenimins zur Darstellung von Produkten, die für die späteren Untersuchungen nötig waren, wurde bei verschiedenen Temperaturen und auch in wäßriger Lösung durchgeführt. Da bei Temperaturen über 40—50° häufig Explosionen eintraten (Tab. 2), wurde die Polymerisation meist durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur eingeleitet und bei höherer Temperatur zu Ende gebracht. Es wurden insbesondere die folgenden Produkte hergestellt (Tab. 4).

---

[1]) A. H. Kienle u. A. G. Hovey, J. Amer. chem. Soc. 52, 3636 (1930).

[2]) M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. 34 I, 410 (1938).

[3]) G. V. Schulz in „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe" S. 28 (1939).

[4]) Über die Deutung der Viscositätsphänomene wäßriger Lösungen polyvalenter Säuren wie der Polyacrylsäure vgl. W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 283 (1938).

Tabelle 4

Darstellung, Reinigung und Charakterisierung der Polyäthylenimine

Bezeichnung	Polymerisationsbedingungen			Reinigung	Polymerisationsgrad [1]) (osmotisch)	Ausbeute
	Menge Äthylenimin	Katalysator	Zeit und Temperatur			
P I	5 ccm	5 Tropfen 66%-ige Bromwasserstoffsäure	4 Tage bei 20° 10 „ „ 50°	Lösen in Pyridin zu einer 10%-igen Lösung; $c_{gm} = 2{,}32$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = 0{,}16$ [4])	—
P 33	5 ccm	5 Tropfen 66%-ige Bromwasserstoffsäure	5 Tage bei 20° 2 „ „ 50° 8 „ „ 100°	Elektrodialyse [2]); Herstellung einer Lösung von bestimmtem Gehalt	33	0,3 g
P II	5 ccm	5 Tropfen 66%-ige Bromwasserstoffsäure	1 Tag bei 20° 14 Tage „ 150°	Lösen in Pyridin zu einer 10%-igen Lösung; $c_{gm} = 2{,}32$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = 0{,}15$ [4])	—
P 51	7 g	7 Tropfen Borfluoridessigsäure	2 Tage bei 20° 2 „ „ 60° 8 „ „ 100°	Elektrodialyse [3]) Eindampfen Trocknung im Hochvakuum	51	1,9 g
P 27	1 ccm in 9 ccm dest. Wasser	1 Tropfen Borfluoridessigsäure	2 Stdn. bei 20° 5 „ „ 60° 3 Tage bei 100°	Dialyse Elektrodialyse [3]) Eindampfen Trocknung im Hochvakuum	27	0,4 g

[1]) Vergleiche die nachstehende Arbeit.

[2]) Prüfung auf Br' war danach negativ.

[3]) Prüfung auf Bor und Fluor war danach negativ.

[4]) Bei P I und P II wurde der Polymerisationsgrad nicht bestimmt. Diese beiden Produkte wurden nur durch die Viscosität ihrer 2,32 grundmolaren Pyridinlösung charakterisiert.

Die Reinigung der Polyäthylenimine geschah meist durch Dialyse und Elektrodialyse der wäßrigen Lösungen. Dadurch wurden die niedermolekularen Anteile, ebenso die angewandten Katalysatoren entfernt. Die kleinen Mengen, die nach der Dialyse und Elektrodialyse anfallen, sind ein deutlicher Hinweis darauf, daß bei der Polymerisation des Äthylenimins nur verhältnismäßig niedermolekulare Produkte erhalten werden. Dies wird durch die osmotische Molekulargewichtsbestimmung dieser Produkte, wie sie in der nachfolgenden Arbeit beschrieben wird, bewiesen; die angegebenen Polymerisationsgrade sind dieser Arbeit entnommen. Die Elementaranalyse des Polyäthylenimins P 51 ergab für

C_2H_5N	Ber.	C 55,76	H 10,70	N 32,54
	Gef.	„ 54,85	„ 10,50	„ 28,86

Die Durchführung dieser Analysen ist recht schwierig, da die Produkte sehr hygroskopisch sind und außerdem an der Luft rasch CO_2 aufnehmen[1]).

Die Polyäthylenimine sind feste, zähe, meist nur schwach gefärbte Produkte; ihre Trocknung gelingt nur im Hochvakuum bei 60° C bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd. Sie sind in Wasser nahezu ohne Quellung spielend löslich.

Diese Lösungen reagieren alkalisch und schäumen beim Schütteln. Sie besitzen wie die Polyammoniumbromide einen stark adstringierenden, lange haftenden, bitteren Geschmack. Bei der Neutralisation mit anorganischen und organischen Säuren werden Salze erhalten, die ebenfalls leicht löslich sind. Nur das Pikrat und vor allem das Polyacrylat sind schwer löslich; so gibt eine 0,0005%-ige Polyäthyleniminlösung mit einer 0,1%-igen wäßrigen Polyacrylsäurelösung noch eine deutliche Trübung[2]). Von den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln bewirkte nur Aceton eine Fällung des Polyäthylenimins.

Hochmolekulare Säuren wie die Polyacrylsäure können aus wäßriger Lösung mit verhältnismäßig konzentrierten, starken Säuren ausgefällt werden[3]); entsprechend können Polyäthylenimine mit konzentrierten starken Alkalien aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden. Eine Fraktionierung der Poly-

[1]) Besonders den zu niedrigen N-Gehalt kann man hierauf zurückführen.

[2]) Mit Hilfe dieser Fällungsreaktion wurde bei den späteren osmotischen Messungen festgestellt, ob Polyäthylenimin durch die Membranen der Osmometer diffundierte.

[3]) W. Kern, Biochem. Ztschr. **301**, 342 (1939).

äthylenimine aus wäßrigen Lösungen ist allerdings sowohl mit Aceton wie auch mit starken Alkalien nur sehr schwierig möglich; auf diese Reinigungsmethode wurde deshalb verzichtet.

III. Derivate des Polyäthylenimins

Die Polyäthylenimine besitzen in der Kette reaktionsfähige Iminogruppen:

$$\ldots\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}\ldots$$

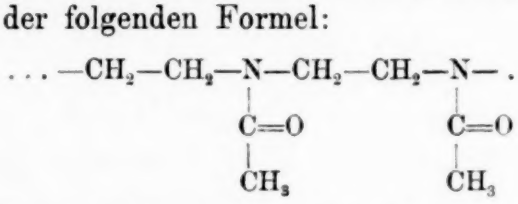
Es gelingt z. B. leicht, Polyäthylenimine zu acetylieren; ebenso lassen sich p-Toluolsulfamide herstellen. Mit salpetriger Säure wird ein Nitrosamin erhalten. Die Darstellung dieser Derivate ist recht einfach und geschieht nach denselben Methoden wie bei niedermolekularen Aminen, wobei aber auf die Isolierung aus dem Umsetzungsgemisch Rücksicht genommen werden muß.

1. Polyacetyläthylenimid

Polyäthylenimine lassen sich am besten in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetylieren[1]). Die Acetylderivate werden mit Benzol ausgefällt. Die Polyacetyläthylenimide sind bemerkenswerterweise in Wasser löslich. Sie können am besten durch Elektrodialyse der wäßrigen Lösungen gereinigt werden; alsdann werden durch Eindampfen dieser wäßrigen Lösungen, die nach der Elektrodialyse neutral reagieren, die reinen Produkte erhalten. Die Elementaranalyse des aus P_{33} erhaltenen Acetylderivates ergab:

C_4H_7ON	Ber.	C 56,43	H 8,29	N 16,50	CH_3CO 50,57
	Gef.	„ 56,33	„ 8,54	„ 16,92	CH_3CO 50,05

Es handelt sich also um ein annähernd reines Polyacetyläthylenimid der folgenden Formel:



Die Polyacetyläthylenimide sind als neutrale Modelle für wasserlösliche Polypeptide von Bedeutung, wie es die Poly-

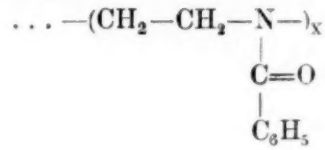
[1]) Eine Wiederholung der Acetylierung ergab keine Änderung der Eigenschaften.

acrylsäuren als saure und die Polyäthylenimine als basische Modellsubstanzen sind[1]).

Außer in Wasser sind Polyacetyläthylenimide in niederen Alkoholen, ferner in Eisessig, Formamid, Pyridin und Nitrobenzol löslich, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

2. Polybenzoyläthylenimid und Poly-p-Brombenzoyläthylenimid

Die Benzoylierung von Polyäthyleniminen in Pyridin ergab Benzoylderivate, deren Analyse auch nach wiederholter Benzoylierung und Reinigung nicht auf die erwartete, einfache Formel



stimmte:

Polybenzoyläthylenimid:	C_9H_9ON	Ber. C 73,43	H 6,16
1 mal benzoyliertes Polyäthylenimin		Gef. „ 70,58	„ 6,67
2 „ „ „		„ „ 70,61	„ 6,59

Die Produkte sind in Alkoholen, Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, Dioxan, Anisol löslich, in Wasser, Äther, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenverbindungen unlöslich.

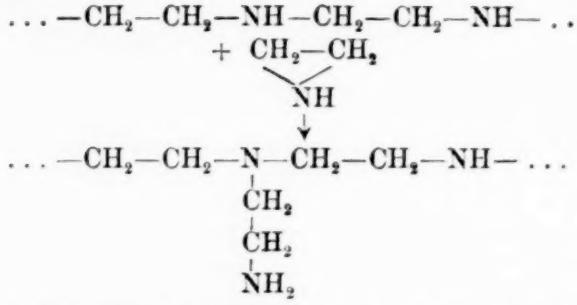
Die Benzoylierung erfolgt sehr leicht. Da ihre Wiederholung keine Änderung der Analysenwerte ergab, ist nicht anzunehmen, daß noch freie, nicht benzoylierte Iminogruppen vorhanden sind. Vielmehr muß dieses unerwartete Ergebnis darauf zurückgeführt werden, daß im Polyäthylenimin neben dem benzoylierbaren, sekundären Stickstoff auch nicht benzoylierbarer tertiärer Stickstoff vorhanden ist. Man wird also zu der Annahme gedrängt, daß das Polyäthylenimin nicht den einfachen Bau besitzt, wie er in der linearen Kettenformel

$$\ldots -CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH- \ldots$$

zum Ausdruck kommt. Wahrscheinlich findet bei der Polymerisation des Äthylenimins als Nebenreaktion eine Verzweigung

[1]) W. Kern in „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe“ S. 54 (1939).

statt, die dadurch möglich ist, daß einige Iminogruppen der Polyäthyleniminkette monomeres Äthylenimin in der folgenden Weise anlagern:



Die so entstandene Seitenkette kann durch Anlagerung von Äthylenimin weiter wachsen, und zwar wahrscheinlich nach demselben Reaktionsmechanismus, nach dem auch die Hauptkette wächst.

Die Elementaranalyse der Polyacetyl- und Polybenzoyläthylenimide erlaubt nun in der Frage, ob die Polyäthylenimine verzweigte Ketten besitzen, keine sehr sichere Entscheidung. Deshalb haben wir Polyäthylenimine mit p-Brombenzoylchlorid umgesetzt. Die Brombestimmungen bei den Poly-p-Brombenzoyläthylenimiden ergaben, daß tatsächlich in keinem Fall der Bromgehalt erhalten wurde, der einer vollständigen Brombenzoylierung linearer Polyäthyleniminketten entspricht. Die Analysen sind in der Tab. 5 zusammengestellt; sie sind außerdem in der Abb. 4, die in graphischer Form die Elementaranalyse des Polyäthylenimins und seiner Derivate wiedergibt, eingeordnet. Dabei ist davon Gebrauch gemacht worden, daß eine Verzweigung sich analytisch in der Weise äußern muß, als ob neben Poly-acyläthylenimid nicht umgesetztes Polyäthylenimin vorhanden wäre.

Die erhaltenen Analysen zeigen beträchtliche Schwankungen, die wohl darauf zurückgeführt werden müssen, daß die Reinigung der Produkte, die recht schwierig ist, nicht völlig gelungen ist. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die Polyacyläthylenimide aus Polyäthyleniminen verschiedener Darstellungsart erhalten wurden. Trotzdem sprechen die Analysen der acylierten Derivate dafür, daß etwa 20—30% der vorhandenen Stickstoffatome nicht acylierbar, also tertiär und damit Verzweigungsstellen sind.

Tabelle 5

Elementaranalysen von acylierten Polyäthyleniminen

Polybenzoyläthylenimid

Bezeichnung	Markierung in Abb. 4	C	H	N	Br
Ber. f. C_9H_9NO		73,47	6,17	9,53	—
P III	○	70,87	6,71	8,97	—
P IV	⊙	70,75	6,92	11,86	—
P V	□	70,09	6,91	12,51	—
P VI	⊡	70,01	6,86	12,80	—
Poly-p-Brombenzoyläthylenimid					
Ber. für C_9H_8NOBr		47,78	3,58	6,19	35,36
P III Br	+	49,92	4,55	9,08	27,02
P IV Br	×	50,25	4,58	8,07	28,91
P V Br	△	51,07	5,09	9,33	25,39
P VI Br	◺	50,65	4,65	9,15	26,53
P VII Br	▽	50,32	4,47	8,15	27,29

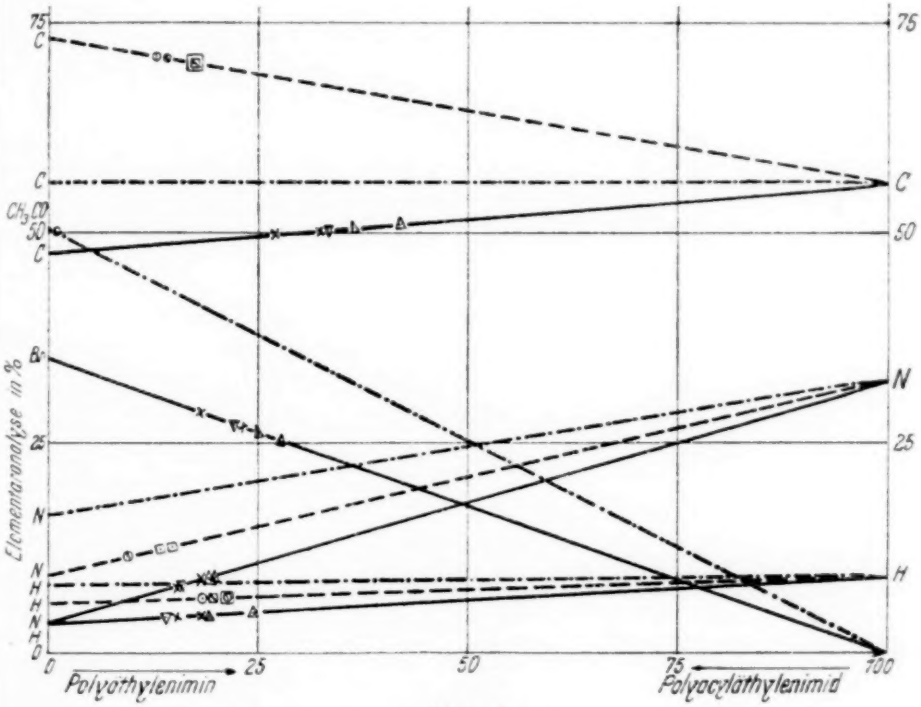


Abb. 4

Elementaranalyse von Polyäthylenimin und seinen acylierten Derivaten

– – – Polybenzoyläthylenimid ——— Poly-p-brombenzoyläthylenimid

–·–·– Polyacetyläthylenimid

Nur in einem Falle konnte ein Polyacetyläthylenimid erhalten werden, dessen Analyse [N- und Acetylbestimmung[1])] nahezu auf ein vollständig acetyliertes Polyäthylenimin mit unverzweigter Kette stimmt[2]). Man muß deshalb wohl annehmen, daß es verzweigte und lineare Polyäthylenimine gibt. Es wird ganz von den Polymerisationsbedingungen abhängen, ob lineare oder verzweigte Produkte entstehen. Durch Vergleich der Polymerisationsbedingungen mit den aus den Polymerisaten darstellbaren Acylderivaten muß es möglich sein, einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Polymerisation zu erhalten.

Reine Acylderivate linearer Polyäthylenimine sind auf dem folgenden Wege leicht zugänglich. Wenn man monomeres Äthylenimin z. B. benzoyliert, so kann das monomere Benzoyläthylenimid bei vorsichtigem Arbeiten erhalten werden; es polymerisiert z. B. beim Erwärmen oder auch beim Aufbewahren. Doch haben wir die dabei erhaltenen Produkte nicht näher untersucht[3]).

3. Poly-p-Toluolsulfonyl-äthylenimid

Toluolsulfonylderivate werden als weiße Pulver aus Polyäthyleniminen mit p-Toluolsulfochlorid und Kalilauge erhalten. Die Produkte sind in Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, Formamid, Dioxan, Anisol und Benzol löslich, in Wasser, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Äthern unlöslich.

4. Poly-nitrosoäthylenimin

Wird Polyäthylenimin in salzsaurer Lösung in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein orangerotes, in Wasser unlösliches Nitrosamin, für das kein Lösungsmittel gefunden wurde.

---

[1]) Die C- und H-Bestimmungen sind, wie Abb. 4 zeigt, zu einer Entscheidung nicht geeignet.

[2]) Vgl. S. 214.

[3]) Die Arbeit mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Über heteropolare Molekülkolloide, IV [1, 2])

Untersuchungen an Salzen polymerer Amine und an Polyäthyleniminen

Von **Werner Kern** und **Erich Brenneisen**

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1940)

Makromolekulare Amine, wie sie in der vorstehenden Arbeit beschrieben wurden, sind als polyvalente Basen von besonderem Interesse. Solche Basen sind, ebenso wie polyvalente Säuren, noch wenig untersucht worden. So findet man in der Literatur nur Angaben über verhältnismäßig niederwertige Amine. Im Beilstein wird beispielsweise als das aliphatische Polyamin mit der höchsten Anzahl von Aminogruppen das 1,2,3-Triaminopropan [3]) genannt, von aromatischen Polyaminen das Pentaaminobenzol, ein Hexa-aminodiphenyl und ein in der Konstitution allerdings nicht ganz sicher bekanntes Octamin [4]). In den von uns untersuchten polymeren Produkten stehen dagegen Polyamine zur Verfügung, die eine wesentlich größere Anzahl basischer bzw. zur Basenbildung befähigter Stickstoffatome enthalten. Von ihrer Untersuchung konnten in vielfacher Hinsicht wertvolle Ergebnisse erwartet werden. Die Untersuchung synthetischer, hochmolekularer Amine von einfacher und bekannter Konstitution ist einerseits als Analogon zu den Untersuchungen

[1]) 278. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 277. Mitt.: W. Kern u. E. Brenneisen, J. prakt. Chem. [2] **159**, 193 (1941); Diss. E. Brenneisen, Freiburg 1938. D. 25.

[2]) Über heteropolare Molekülkolloide, III vgl. vorstehende Mitteil.

[3]) Beilstein, Bd. IV, S. 274.

[4]) Beilstein, Bd. XIII/XIV, S. 166.

an polyvalenten Säuren, andererseits aber auch als Modelluntersuchung[1]) für kompliziert gebaute basische Eiweißstoffe und basische Polysaccharide zu werten. Um den Vergleich mit den Untersuchungen an makromolekularen Säuren zu ermöglichen, soll im folgenden zunächst ein kurzer Überblick über diese Untersuchungen, soweit sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind, gegeben werden.

A. Überblick über die Untersuchungen an wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze

Über polyvalente, makromolekulare Säuren bekannter Konstitution ist durch die Untersuchung polymerhomologer Polyacrylsäuren einige Klarheit geschaffen. So konnte mit Hilfe von potentiometrischen Messungen gezeigt werden, daß die Titrationskurven der Polyacrylsäuren[2]), wie auch diejenigen der Polymethacrylsäuren[3]), der Agarsäuren[3]), der Thymusnucleinsäuren[3]) einer einfachen Beziehung genügen, die derjenigen von einbasischen Säuren ähnlich ist:

$$\alpha' = \frac{1}{1 + \left(\frac{h}{k_m'}\right)^{1-A}} \tag{1}$$

α' = Titrationsgrad
h = H^+-Aktivität
k_m' = Titrationskonstante für den Titrationsgrad $\alpha' = 0{,}5$
A = Konstante.

Zur Charakterisierung ihres Verhaltens in wäßriger Lösung bei der Neutralisation mit einwertigen Basen sind also zwei Konstanten nötig, die mittlere Titrationskonstante k_m', die der Dissoziationskonstante einbasischer Säuren entspricht, und der Titrationsexponent[4]) $1-A$, der von der Konstitution der makromolekularen Säure abhängig ist.

Für die H^+-Aktivität in wäßrigen Lösungen der reinen polyvalenten Säuren ergibt sich hieraus eine Beziehung, die je

---

[1]) W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Lehmanns Verlag, München, 1939, S. 64.

[2]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 252 (1938).

[3]) W. Kern, Angew. Chem. 51, 570 (1938); Biochem. Z. 301, 338 (1939).

[4]) W. Kern, Biochem. Z. 301, 341 (1939).

nach der Art der ionisierbaren Gruppe und der Konstitution der Säure verschiedene Formen annimmt und z. B. für die Polyacrylsäure lautet:

(2a) $$c_{gm} = k'^{A-1}_{m} \cdot h^{2-A}$$

oder

(2b) $$\log c_{gm} = (A-1) \cdot \log k'_m - (2-A) \cdot p_H$$

Eine ähnliche Beziehung werden wir bei wäßrigen Lösungen des Polyäthylenimins wiederfinden[1]).

Osmotische Messungen an wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze haben zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen geführt. Es zeigte sich, daß die Aktivität der Kationen durch die polyvalenten Anionen sehr stark beeinflußt wird. In Lösungen der neutralen Alkalisalze sind z. B. nur etwa $^1/_5$ der Alkaliionen osmotisch wirksam. Weiterhin ergab sich, daß die Aktivität der Kationen in solchen Lösungen gepuffert ist, ähnlich wie die Aktivität der H^+ in Lösungen von schwachen Säuren und ihrer Salze. Polyvalente, makromolekulare Säuren sind für Kationen Puffersubstanzen, wie es niederwertige Säuren für H-Ionen sind. Schon früher wurde ausgesprochen, daß polyvalente Basen in entsprechender Weise die Aktivität der Anionen z. B. der Halogenionen sehr stark beeinflussen müssen und daß solche Basen Anionenpuffer darstellen. Auch an Hand von Leitfähigkeitsmessungen ließ sich der Einfluß der Polyanionen der Polyacrylsäure auf niedervalente Kationen zeigen; entsprechendes konnte auch für Polykationen erwartet werden.

Die eigenartigen Viscositätsphänomene[2]) wäßriger Lösungen polyvalenter Säuren und ihrer Salze konnten durch eine Zerlegung der gemessenen spezifischen Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor verständlich gemacht werden[3]). Der ionale Faktor wurde durch die Kationen, der

[1]) W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe Lehmanns Verlag, München (1939) S. 64.

[2]) H. Staudinger u. E. Trommsdorf in H. Staudinger, Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932) S. 333.

[3]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 283 (1938).

makromolekulare Faktor durch die makromolekularen Anionen bestimmt. Der makromolekulare Faktor der spezifischen Viscosität verhält sich wie die spezifische Viscosität einer nicht ionisierbaren, homöopolaren, makromolekularen Verbindung in einem homöopolaren Lösungsmittel, also wie z. B. Polystyrol in Benzol.

Nach diesen Untersuchungen an polyvalenten, makromolekularen Säuren waren entsprechende Untersuchungen an polyvalenten Basen und deren Salzen von besonderem Interesse. Sie wurden an den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Poly-n-methylen-di-methyl-ammoniumbromiden und Polyäthyleniminen ausgeführt[1]).

B. Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Poly-n-methylen-dimethylammoniumbromiden

I. Der osmotische Druck

Zur Bestimmung des osmotischen Druckes wurden Osmometer[2]) aus Polystyrol oder Hartgummi angewandt. Als Membranen dienten „Ultrafeinfilter feinst" der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Diese Membranen sind für niedermolekulare, niedervalente Ionen durchlässig, für hochmolekulare, polyvalente Ionen aber undurchlässig. Der Inhalt der Zellen betrug 5—8 ccm, das Volumen der Außenflüssigkeit 500 ccm. Die Messungen wurden an 0,001—0,1-normalen wäßrigen Lösungen der Salze gegen reines Wasser ausgeführt. Die Drucke wurden mit Hilfe von Wasser- oder Quecksilbermanometern bestimmt. Um eine rasche Einstellung des osmotischen Druckes zu erhalten, konnte Über- oder Unterdruck angewandt werden.

1. Osmotische Messungen an Poly-trimethylen-dimethylammoniumbromid

Dieses Produkt muß folgendermaßen formuliert werden:

$$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2\left[\begin{matrix}Br'\\ N^+—CH_2.CH_2.CH_2\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right]_x\begin{matrix}Br'\\ N^+CH_2.CH_2.CH_2Br\\ (CH_3)_2\end{matrix}$$

Das Grundmolekül ist $C_5H_{12}NBr$ (Grundmolekulargew. 166). Eine 1-grundmolare Lösung ist 1-normal in bezug auf die

[1]) Die Untersuchungen sind auch nicht annähernd zu einem Abschluß gelangt; ihre Weiterführung muß aus äußeren Gründen unterbleiben. Die Veröffentlichung der bisherigen Ergebnisse hat sich durch die zeitweilige Einberufung des einen von uns (W. K.) zum Heeresdienst erheblich verzögert.

[2]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 268 (1938).

Bromionen. Auf jedes Polykation kommen so viele Bromionen, wie der Polymerisationsgrad angibt. Da der osmotische Druck von der Anzahl der gelösten, osmotisch wirksamen Teilchen abhängt, wird er in erster Linie durch die Bromionen bestimmt. Deshalb mußte der Bestimmung[1]) der Bromionenkonzentration ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden; sie wurde vor und nach den osmotischen Messungen durchgeführt und war meist nach den osmotischen Versuchen etwas kleiner als vorher; die Ursache hierfür ist eine geringe Membranhydrolyse, durch die auch das p_H der Lösung eine geringe Zunahme erfuhr. Doch ist die Membranhydrolyse so gering und das Volumen der Außenflüssigkeit so groß, daß kein Donnaneffekt[2]) die osmotischen Messungen beeinflussen konnte. Die Messungen ergaben einen annähernd linearen Anstieg des osmotischen Druckes p mit zunehmender Konzentration und damit einen ähnlichen Verlauf wie beim polyacrylsauren Natrium[3]) und beim thymusnucleinsauren Natrium[4]) (Tab. 1, Abb. 1).

Tabelle 1

Osmotischer Druck wäßriger Lösungen von Polytrimethylen-dimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

c_{gm}	c_{Br} v. d. Messung	c_{Br} n. d. Messung	$\bar{p}.10^3$ in Atm.	$\bar{p}.10^3$ in Atm.	$\frac{p}{\bar{p}} = g_0$
0,1002	0,0976	—	502,5	—	—
0,1003	0,0988	0,0976	510,3	2346,3	0,21
0,0501	0,0440	0,0357	256,1	856,2	0,24
0,0502	0,0479	0,0481	266,5	1156,3	0,23
0,0250	0,0188	0,0186	120,5	447,1	0,26
0,0125	0,0111	0,0113	62,8	271,7	0,23
0,0063	0,0066	0,0056	30,2	134,6	0,19
0,0031	0,0032	0,0036	11,4	86,5	0,14
0,0016	0,0015	0,0015	5,3	36,1	0,14

Der gefundene osmotische Druck ist aber wesentlich kleiner, als er auf Grund der analytisch bestimmten Bromionen-

[1]) Vgl. vorstehende Arbeit S. 201.
[2]) T. R. Bolam, Die Donnangleichgewichte 1934.
[3]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 271 (1938).
[4]) Hammarsten, Biochem. Z. **144**, 383 (1924).

konzentration erwartet werden kann. Berechnet man nämlich aus der analytischen Bromionenkonzentration, ohne Berücksichtigung der hochmolekularen Kationen, den osmotischen Druck nach

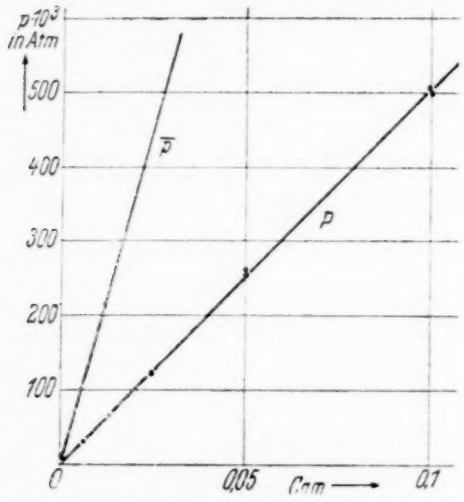


Abb. 1. Osmotischer Druck p von Poly-trimethylendimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°. Der berechnete osmotische Druck $\bar{p}$ ist ebenfalls eingezeichnet

$$\bar{p} = R.T\, c_{Br} \tag{3}$$

so erhält man die ebenfalls in Tab. 1 angegebenen Werte; sie sind rund 5-mal größer als die experimentell ermittelten, d. h. die Bromionen sind stark elektrostatisch inaktiviert. Der osmotische Koeffizient

$$g_0 = \frac{p}{\bar{p}} \tag{4}$$

ergibt sich zu ungefähr 0,2. Dabei ist auffallend, daß g_0 mit sinkender Konzentration nicht ansteigt, sondern noch kleiner wird; ein ähnlicher Verlauf von g_0 wurde auch beim polyacrylsauren Natrium gefunden.

2. Osmotische Messungen an Poly-decamethylen-tetramethyläthylen-diammonium-dibromid

Die Formel

$$\ldots\left[-(CH_2)_{10}-\overset{\overset{Br'}{|}}{\underset{|}{N^+}}(CH_3)_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{Br'}{|}}{\underset{|}{N^+}}(CH_3)_2-\right]_x\ldots$$

ergibt ein Grundmolekulargewicht von 416. Das Kation des Grundmoleküls dieser Verbindung ist 2-wertig. Wir führen deshalb neben der Grundmolarität die Grundnormalität ein. Es ist entsprechend wie bei niedermolekularen Stoffen:

$$\text{Grundmolarität} = \frac{\text{Grundnormalität}}{\text{Wertigkeit}} \quad \text{oder} \quad c_{gm} = \frac{c_{gn}}{\text{Wertigkeit}}$$

und

$$\text{Grundnormalgewicht} = \frac{\text{Grundmolargewicht}}{\text{Wertigkeit}} \quad \text{oder} \quad Gn = \frac{Gm}{\text{Wertigkeit}}$$

Grundnormalität und Normalität des Bromions sind bei den

äquivalent zusammengesetzten Salzen identisch, unterscheiden sich aber für basische Salze ebenso, wie sich Grundnormalität und Normalität der Alkaliionen bei den sauren polyacrylsauren Salzen unterscheiden. In unserem Falle gilt also

$$c_{gm} = \frac{c_{gn}}{2} = \frac{c_{Br}}{2}$$

Die osmotischen Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Osmotischer Druck wäßriger Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

c_{gm}	c_{gn}	c_{Br} vor der Messg.	c_{Br} nach. d. Messg.	$p \cdot 10^3$ in Atm.	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm. vor der Messg.	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm. nach d. Messg.	g_0 vor der Messg.	g_0 nach d. Messg.
0,0251	0,0502	0,0501	0,0252	282,3	1226,0	605,8	0,23	0,46
0,0125	0,025	0,026	0,0167	186,7	625,0	401,5	0,29	0,46
0,0125	0,025	0,025	0,0166	201,8	605,8	399,1	0,33	0,55
0,0125	0,025	0,025	0,0192	205,7	605,8	461,6	0,33	0,44
0,0063	0,013	0,013	0,0083	84,1	300,5	199,5	0,27	0,42

Ein Vergleich der Bromionenkonzentrationen vor und nach den osmotischen Messungen läßt einen erheblichen Unterschied erkennen. Dieser Unterschied ist auf Membranhydrolyse zurückzuführen. Es ist besonders interessant, daß die Membranhydrolyse bei dem Poly-(10,2)-ammoniumbromid sehr viel größer ist als beim Polytrimethylenammoniumbromid. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid die Bromionen wegen des größeren durchschnittlichen Abstandes der die positiven Ladungen tragenden Stickstoffatome weniger stark elektrostatisch inaktiviert sind als bei dem Polytrimethylenammoniumbromid. Um den Einfluß der Membranhydrolyse auf die Messung des osmotischen Druckes zu mildern, versuchten wir eine besonders rasche Einstellung des Gleichgewichts. In Vorversuchen wurde der zu erwartende Druck festgestellt. In weiteren Versuchen wurde dann dieser Druck eingestellt und entsprechend der Bewegung des Meniskus der Manometerdruck erhöht oder gesenkt. Dadurch konnte eine sehr rasche Einstellung erreicht werden. Trotzdem ließ sich die Membranhydrolyse nicht völlig vermeiden. Wir haben

die berechneten osmotischen Drucke $\bar{p}$ für die Bromionenkonzentrationen vor und nach den osmotischen Messungen angegeben. Die daraus errechneten osmotischen Koeffizienten unterscheiden sich erheblich.

Diese Ergebnisse der osmotischen Messungen lassen sich mit den osmotischen Untersuchungen an den Alkalisalzen von Polyacrylsäuren [1]) vergleichen. Bei diesen wurde eine starke Wechselwirkung der makromolekularen polyvalenten Anionen und der monovalenten Kationen festgestellt, die sich in einer elektrostatischen Inaktivierung der Kationen auswirkt. Die polyvalenten hochmolekularen Kationen bewirken in analoger Weise eine elektrostatische Inaktivierung der monovalenten Anionen.

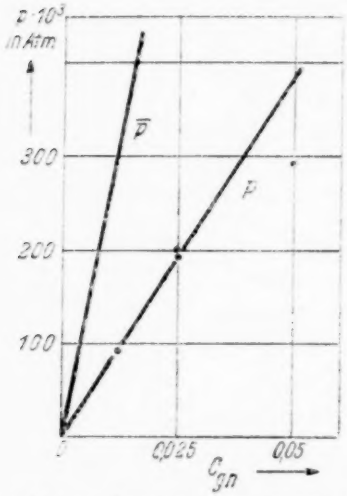


Abb. 2. Osmotischer Druck p wäßriger Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gn} bei 20°. Der berechnete osmot. Druck $\bar{p}$ (vor der osmot. Messung) ist ebenfalls eingezeichnet

Diese elektrostatische Inaktivierung ist sicher vom Abstand der dissoziierbaren Gruppen in den Makromolekülen abhängig. Es ist zu erwarten, daß in Lösungen von Polytrimethylenammoniumbromid mit dem kleineren Abstand der ionisierbaren Gruppen die Inaktivierung wesentlich größer ist als in Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Während in Lösungen des Polytrimethylenammoniumbromids der osmotische Koeffizient etwa 0,2 beträgt, ist er in Lösungen des Poly-(10,2)-ammoniumbromids wesentlich größer und liegt bei 0,3 bis 0,5; wegen der beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid eintretenden Membranhydrolyse, die eine Folge des größeren durchschnittlichen Abstandes der die positiven Ladungen tragenden Gruppen ist, kann dieser Wert nicht genauer bestimmt werden. Entsprechende Ergebnisse erhielt H. Overbeck [2]) an Lösungen der Alkalisalze von Pektinsäuren.

---

[1]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 271 (1938).

[2]) Unveröffentlichte Versuche.

II. Die Leitfähigkeit

Zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen diente die Wheatstonesche Brücke. Es wurde erdschlußfreie 50-periodige Wechselspannung (mit Eisen-Wasserstoffwiderständen zum Spannungsausgleich) und als Nullinstrument ein empfindliches Wechselstromgalvanometer der Firma Ruhstrat benutzt. Das Leitfähigkeitsgefäß aus Jenaer Glas mit platinierten Platinelektroden besaß eine Zellkonstante $C = 0{,}339$. Die Messungen wurden bei 20,0° (Wasserthermostat) ausgeführt. Das verwendete Leitfähigkeitswasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $10^{-6}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$.

1. Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von Polytrimethylendimethylammoniumbromid

Die Polyammoniumsalze sind als Tetraalkylammoniumsalze starke Elektrolyte und sind im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit x und der Äquivalentleitfähigkeit λ_c von der Bromionenkonzentration c_{Br} erkennt man aus Tab. 3 und Abb. 3.

Tabelle 3

Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polytrimethylendimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20°

c_{Br}	x	λ_c	λ_{Br}	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{Br}}$
0,0940	$3{,}48 \cdot 10^{-3}$	37,04	62,0	0,60
0,0470	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	38,74	63,0	0,61
0,0235	$9{,}56 \cdot 10^{-4}$	40,71	64,7	0,63
0,0117	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	42,76	66,3	0,65
0,0059	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	45,31	67,5	0,67
0,0029	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	50,51	68,3	0,74
0,0015	$8{,}62 \cdot 10^{-5}$	59,04	68,5	0,86

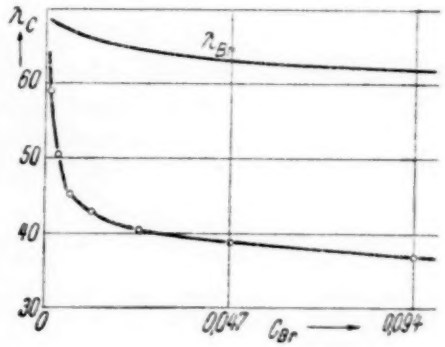


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polytrimethylendimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20°. Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist ebenfalls eingezeichnet

Zum Vergleich ist die Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} der Bromionen in wäßrigen Lösungen des bromwasserstoffsauren Salzes einer starken einsäurigen Base angegeben, außerdem das Verhältnis der beiden Äquivalentleitfähigkeiten λ_c/λ_{Br}. Mit steigender Verdünnung nimmt die spezifische Leitfähigkeit x ab, die Äquivalentleitfähigkeit λ_c zu. Das Verhalten entspricht also demjenigen niedermolekularer Elektrolyte. Der für die Bromionen eines ein-einwertigen Salzes berechnete Anteil der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist jedoch erheblich größer als die experimentell für das Poly-ammoniumsalz ermittelte Äquivalentleitfähigkeit λ_c. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß sich λ_c aus dem Leitfähigkeitsanteil der Bromionen und der polyvalenten Kationen zusammensetzt, daß also der Leitfähigkeitsanteil der Bromionen, der streng genommen allein mit λ_{Br} vergleichbar ist, noch kleiner ist als λ_c; doch kann dieser strengere Vergleich nicht durchgeführt werden, weil die Ionenbeweglichkeit der polyvalenten Kationen nicht bekannt ist. Die Ursache für die beobachtete geringe Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen des Polyammoniumsalzes ist in der Wechselwirkung der hochgeladenen Kationen und der monovalenten Anionen zu suchen. Auch in der Leitfähigkeit äußert sich also die elektrostatische Inaktivierung der Bromionen durch die polyvalenten Kationen.

2. Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von Poly-decamethylen-tetramethyläthylen-diammoniumdibromid

Die Messungen wurden entsprechend wie beim Poly-trimethylen-dimethylammoniumbromid ausgeführt und sind in Tab. 4 und Abb. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Leitfähigkeit von Poly-decamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromid bei 20° in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration

c_{Br}	x	λ_c	λ_{Br}	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{Br}}$
0,0505	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$	47,93	63,0	0,76
0,0252	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	53,88	65,0	0,83
0,0126	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	59,42	66,0	0,90

Die Leitfähigkeit des Polydecamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromids ist größer als diejenige des Polytrimethylenammoniumbromids. Dieses Ergebnis war zu erwarten und ist analog den osmotischen Messungen. Die elektrostatische Inaktivierung der Bromionen ist beim Poly-(3)-ammoniumbromid größer als beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid. Die Bromionen sind bei ersterem Produkt wegen des geringeren

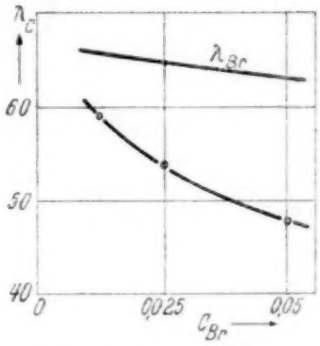


Abb. 4.
Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Poly-decamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20°.
Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist ebenfalls eingezeichnet

Abstandes der ionisierbaren Gruppen weniger beweglich und deshalb konduktometrisch weniger wirksam als bei letzterem. Die Ergebnisse der osmotischen und konduktometrischen Messungen stehen also in qualitativer Hinsicht in guter Übereinstimmung. Eine quantitative Auswertung ist auf Grund der bisherigen Messungen nicht möglich; sie könnte aber im Hinblick auf die Debye-Hückelsche Theorie der Elektrolyte wertvoll sein.

C. Untersuchungen an Polyäthyleniminen

I. Die OH'-Aktivität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen

Es war zu erwarten, daß das Polyäthylenammoniumhydroxyd als Dialkylammoniumhydroxyd eine starke Base ist. Wir untersuchten potentiometrisch[1]) die Abhängigkeit der Hydroxylionenkonzentration an einer Verdünnungsreihe. p_{OH} und damit die OH'-Aktivität nehmen mit zunehmender Verdünnung ab (Tab. 5 und Abb. 5). Zum Vergleich führten wir entsprechende Messungen an wäßrigen Lösungen von Diäthylamin aus (Tab. 6). Das Diäthylamin ist sozusagen das Bauelement der Molekülkette des Polyäthylenimins[2]).

[1]) Die Messungen wurden mit dem Hellige-Röhrenpotentiometer ausgeführt: Genauigkeit ~ 2 MV.

[2]) Ebenso ist z. B. die Isobuttersäure das Bauelement der Polyacrylsäure. W. Kern, Ztschr. physikal. chem. (A) **181**, 253 (1938).

Tabelle 5

OH'-Aktivität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen verschiedenen Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration

c_{gm}	p_H	OH	Zahl der nicht-ionisierten auf eine ionisierte Iminogruppe	Zahl der Makromoleküle, von denen eines eine Ladung trägt
		Polymerisationsgrad 27 (P 27)		
0,0245	9,28	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$	1749	65
0,0123	9,02	$7{,}59 \cdot 10^{-6}$	1486	55
0,0062	8,49	$2{,}24 \cdot 10^{-6}$	(2817)	(104)
0,0031	8,66	$3{,}31 \cdot 31^{-6}$	938	35
		Polymerisationsgrad 33 (P 33)		
0,0557	10,17	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	(519)	(16)
0,0279	9,59	$2{,}81 \cdot 10^{-5}$	995	30
0,0140	9,29	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	999	30
0,0070	9,08	$8{,}71 \cdot 10^{-6}$	804	24
0,0035	8,82	$4{,}78 \cdot 10^{-6}$	728	22
0,0018	8,58	$2{,}75 \cdot 10^{-6}$	666	20
		Polymerisationsgrad 51 (P 51)		
0,1113	10,49	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	498	10
0,0557	10,26	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	424	8
0,0279	10,02	$7{,}58 \cdot 10^{-5}$	365	7
0,0140	9,78	$4{,}36 \cdot 10^{-5}$	317	6
0,0070	9,54	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	279	5
0,0035	9,16	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	349	7

Tabelle 6

OH'-Aktivität wäßriger Lösungen von Diäthylamin in Abhängigkeit von der molaren Konzentration

c_m	pH	OH
0,1000	12,06	$8{,}32 \cdot 10^{-3}$
0,0500	11,84	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$
0,0250	11,64	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$
0,0125	11,44	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$
0,0063	11,24	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$
0,0032	10,97	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$

Die Messungen zeigen, daß Diäthylamin eine wesentlich stärkere Base ist als die Polyäthylenimine. Trägt man p_{OH} gegen den Logarithmus der grundmolaren Konzentration auf,

so erhält man sowohl beim Diäthylamin als auch bei den Polyäthyleniminen Gerade[1]) (Abb. 6).

Bei wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäuren und anderer polyvalenter Säuren wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des p_H vom Logarithmus der grundmolaren Konzentration gefunden[2]). Bei Polyacrylsäuren ist die H^+-Aktivität, ebenso die Aktivität einwertiger Kationen ihrer Salze unabhängig vom Polymerisationsgrad, während dies bei den beiden untersuchten Polyäthyleniminen (Abb. 6) nicht der Fall ist. Dabei muß

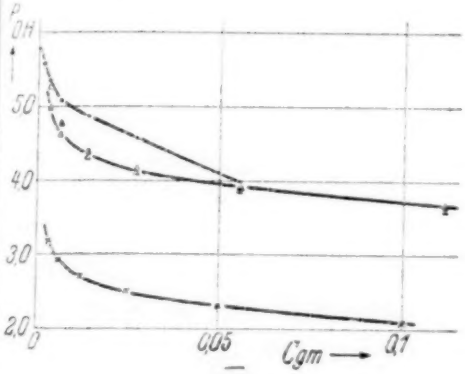


Abb. 5

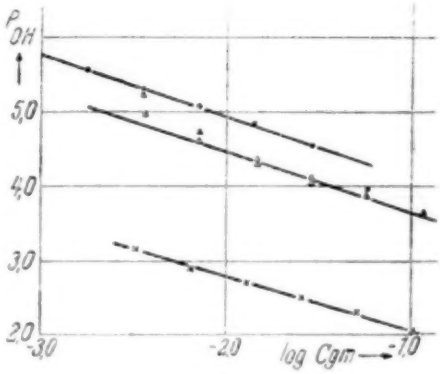


Abb. 6

Abb. 5. p_{OH} wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 51 (△) und P 33 (●)] und von Diäthylamin (×) in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

Abb. 6. p_{OH} wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 51 (△) und P 33 (●)] und von Diäthylamin (×) in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ bei 20°

allerdings berücksichtigt werden, daß Polyacrylsäuren vom Durchschnittspolymerisationsgrad 50 bis etwa 2000 vorlagen, während es sich bei den Polyäthyleniminen um relativ niedrigpolymere Produkte handelt. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß, bei der im Vergleich zu den Polyacrylsäuren recht schwierigen Reinigung der Polyäthylenimine, diese Unterschiede auf einen verschiedenen Reinheitsgrad der beiden Produkte zurückzuführen sind.

---

[1]) W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, J. F. Lehmanns Verlag, München-Berlin 1939, S. 66.

[2]) W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 260 (1938); Biochem. Z. **301**, 344 (1939).

Der Titrationsgrad $\alpha' = \frac{OH}{c_{gm}}$ der polymeren Amine ist auffallend niedrig, besonders im Vergleich mit dem Diäthylamin. Berechnet man aus der OH'-Aktivität die Zahl der nicht ionisierten Iminogruppen, die auf eine ionisierte Iminogruppe kommen, so ergeben sich die Zahlen der Spalte 4 von Tab. 5. Es zeigt sich dabei, daß nur recht wenige Iminogruppen ionisiert sind und daß wegen des niedrigen Polymerisationsgrades nur ein Bruchteil der Makromoleküle eine Ladung trägt; in der 5. Spalte der Tab. 5 ist die durchschnittliche Zahl der Makromoleküle angegeben, von denen eines eine positive Ladung trägt; mit fallender Konzentration nimmt diese Zahl ab, wie dies erwartet werden muß. Diese Zahlen zeigen, daß die Polyäthylenimine zwar Polyamine, in wäßriger Lösung aber keine polyvalenten Basen sind. Die Ursache dieser starken Zurückdrängung der Dissoziation ist unbekannt. Ob auch die Dissoziation der Salze des Polyäthylenimins eine geringe ist, kann nur durch Untersuchung der Aktivität der Anionen von Polyäthylenimoniumsalzen festgestellt werden. Solche Untersuchungen stehen noch aus. In diesem Hinblick wäre es auch von Interesse, Titrationskurven durch potentiometrische Titration der polymeren Basen aufzustellen, wie dies für polymere Säuren geschehen ist.

II. Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde dieselbe Apparatur wie für die Polyammoniumbromide verwendet. Die Messungen wurden an wäßrigen Lösungen von Polyäthyleniminen und zum Vergleich an solchen von Diäthylamin durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen von gewöhnlichen Aminen (Diäthylamin) auffallend klein ist. Die Versuchsdaten sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt; in Abb. 7 und 8 wurde die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch aufgetragen. Beim Diäthylamin kann der Unterschied der Gesamtleitfähigkeit x_m und des aus der OH'-Aktivität berechneten Leitfähigkeitsanteils x_{OH} aus der Leitfähigkeit des Kations x_k erklärt werden. Beim Polyäthylenimin ist der Leitfähigkeitsanteil der Polykationen x_{PK} sehr groß, wesentlich größer als der entsprechende Leit-

fähigkeitsanteil der Diäthylammoniumionen im Verhältnis zu den OH-Ionen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Hier könnten Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Polykationen Aufschluß geben.

Tabelle 7

Spezifische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen bei 20° in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration

c_{gm}	$\varkappa_{gm}$	λ_{gm}	u_{OH}	$\varkappa_{OH\ ber.}$	$\varkappa_{PK}$	λ_{PK}
			Polymerisationsgrad 27 (P 27)			
0,0245	$7{,}27 \cdot 10^{-5}$	2,97	171	$0{,}23 \cdot 10^{-5}$	$7{,}04 \cdot 10^{-5}$	2,87
0,0123	$5{,}94 \cdot 10^{-5}$	4,83	173	$0{,}13 \cdot 10^{-5}$	$5{,}81 \cdot 10^{-5}$	4,72
0,0061	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$	7,51	175	$0{,}03 \cdot 10^{-5}$	$4{,}55 \cdot 10^{-5}$	7,46
0,0031	$3{,}08 \cdot 10^{-5}$	9,74	176	$0{,}05 \cdot 10^{-5}$	$2{,}97 \cdot 10^{-5}$	9,58
			Polymerisationsgrad 33 (P 33)			
0,0557	$7{,}65 \cdot 10^{-5}$	1,37	168	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$	$5{,}86 \cdot 10^{-5}$	1,05
0,0278	$6{,}33 \cdot 10^{-5}$	2,28	171	$0{,}48 \cdot 10^{-5}$	$5{,}85 \cdot 10^{-5}$	2,10
0,0139	$4{,}40 \cdot 10^{-5}$	3,16	173	$0{,}24 \cdot 10^{-5}$	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$	2,99
0,0069	$2{,}84 \cdot 10^{-5}$	4,11	175	$0{,}15 \cdot 10^{-5}$	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$	3,90
0,0034	$2{,}34 \cdot 10^{-5}$	6,88	176	$0{,}08 \cdot 10^{-5}$	$2{,}26 \cdot 10^{-5}$	6,65
0,0017	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	10,35	177	$0{,}05 \cdot 10^{-5}$	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$	10,06

Tabelle 8

Spezifische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Diäthylamin bei 20° in Abhängigkeit von der molaren Konzentration

c_m	$\varkappa_m$	λ_m	u_{OH}	$\varkappa_{OH\ ber.}$	$\varkappa_K$	λ_K
0,1000	$19{,}37 \cdot 10^{-4}$	19,37	164	$13{,}64 \cdot 10^{-4}$	$5{,}73 \cdot 10^{-4}$	5,73
0,0500	$11{,}75 \cdot 10^{-4}$	23,50	168	$8\,43 \cdot 10^{-4}$	$3{,}32 \cdot 10^{-4}$	6,64
0,0250	$9{,}53 \cdot 10^{-4}$	38,12	171	$5{,}40 \cdot 10^{-4}$	$4{,}13 \cdot 10^{-4}$	16,52
0,0125	$6{,}32 \cdot 10^{-4}$	50,56	173	$3{,}44 \cdot 10^{-4}$	$2{,}88 \cdot 10^{-4}$	23,04
0,0062	$4{,}10 \cdot 10^{-4}$	66,13	175	$2{,}18 \cdot 10^{-4}$	$1{,}92 \cdot 10^{-4}$	30,97
0,0031	$2{,}61 \cdot 10^{-4}$	87,42	176	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$	46,12
0,0015	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$	100,67	—	—	—	—

III. Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen

Die Messungen wurden, wie bei den Poly-n-methylenammoniumbromiden, an wäßrigen Polyäthyleniminlösungen durch-

geführt. Wir fanden das zunächst unerwartete Ergebnis, daß der experimentell gefundene Druck um eine Größenordnung größer war als er auf Grund der OH′-Konzentration erwartet werden konnte. Dieses Ergebnis läßt sich nur so

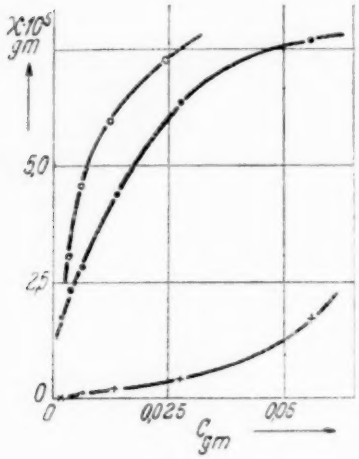


Abb. 7

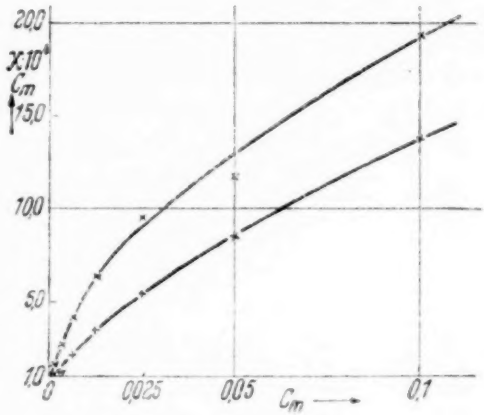


Abb. 8

Abb. 7. Spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 27 (○) und P 33 (●)] in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration bei 20°. Für P 33 ist die aus der OH-Ionenbeweglichkeit berechnete spezifische Leitfähigkeit x_{OH} ebenfalls eingezeichnet (+)

Abb. 8. Spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Diäthylamin (×) in Abhängigkeit von der molaren Konzentration bei 20°. Die aus der OH′-Aktivität berechnete Leitfähigkeit x_{OH} ist ebenfalls eingezeichnet

erklären, daß die untersuchten Polyäthylenimine verhältnismäßig niedermolekular sind und ihre Makromoleküle einen erheblichen Anteil am osmotischen Druck ausmachen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 9 zusammengestellt. p ist der gefundene osmotische Druck, p(OH) der aus der OH′-Aktivität berechnete Anteil des osmotischen Druckes. Überdies ist in Abb. 9 der osmotische Druck gegen die grundmolare Konzentration aufgetragen.

In Tab. 10 sind die Durchschnittsmolekulargewichte und Durchschnittspolymerisationsgrade, wie sie sich aus den osmotischen Messungen ergeben, zusammengestellt, um sie mit den Darstellungsbedingungen der Produkte zu vergleichen.

Tabelle 9

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration. Berechnung der Durchschnittsmolekulargewichte

c_{gm}	OH	$p \cdot 10^3$ in Atm.	p (OH) $\cdot 10^3$ ber. aus OH	$\frac{p-p\,(OH)}{c_{gm}}$	M	P
			Polymerisationsgrad 27 (P 27)			
0,0245	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$	21,8	0,33	0,89	1180	27
		21,9	0,33	0,89	1180	27
0,0123	$7{,}59 \cdot 10^{-6}$	6,8	0,18	0,55	1920	45
		10,9		0,89	1190	28
0,0061	$2{,}24 \cdot 10^{-6}$	8,5	0,05	1,40	750	17
0,0031	$3{,}32 \cdot 10^{-6}$	3,4	0,08	1,10	960	22
				Mittel:	1200	27
			Polymerisationsgrad 33 (P 33)			
0,0557	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	40,9	2,6	0,68	1500	35
		48,2	2,6	0,82	1260	29
0,0278	$2{,}18 \cdot 10^{-5}$	21,8	0,5	0,77	1350	31
0,0139	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	12,1	0,3	0,85	1220	28
0,0069	$8{,}71 \cdot 10^{-6}$	4,3	0,2	0,59	1740	40
				Mittel:	1410	33
			Polymerisationsgrad 51 (P 51)			
0,1114	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	78,4	5,4	0,66	(1580)	(37)
0,0557	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	24,9	3,1	0,39	2640	61
0,0278	$7{,}58 \cdot 10^{-5}$	11,3	1,8	0,34	3020	70
0,0139	$4{,}36 \cdot 10^{-5}$	8,5	1,0	0,54	1920	44
0,0070	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	6,1	0,6	0,78	1320	31
0,0035	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	2,0	0,2	0,51	2010	47
				Mittel:	2180	51

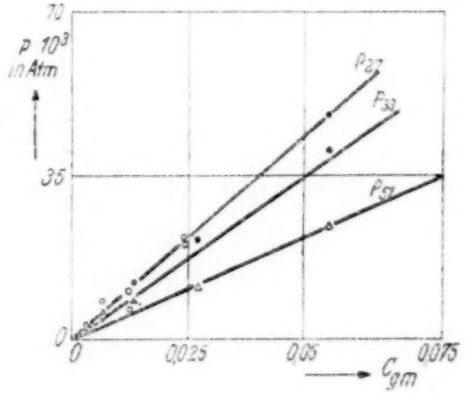


Abb. 9. Osmotischer Druck p wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 27 (○), P 33 (●) und P 51 (△)] in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°. Die Geraden geben die auf Grund der Durchschnittspolymerisationsgrade berechneten osmotischen Drucke wieder

Tabelle 10

Durchschnittsmolekulargewichte M und Durchschnittspolymerisationsgrade P der Polyäthylenimine in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen

Produkt	M	P	Polymerisationsbedingungen			
			Konz.	Katalysator	Temperatur	Zeit
P 27	1200	27	in 10%-iger wäßriger Lösung	BF_3-Essigsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 60° 100°	2 Std. 5 „ 3 Tage
P 51	2180	51	unverdünntes Äthylenimin	BF_3-Essigsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 60° 100°	2 Tage 2 „ 8 „
P 33	1410	33	unverdünntes Äthylenimin	konz. Bromwasserstoffsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 50°	5 Tage 2 „
P 39 (acetyliert)	3360	39	Durch Acetylierung von P 33 in Pyridin mit Essigsäureanhydrid erhalten			

Tabelle 11

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von acetyliertem Polyäthylenimin vom Polymerisationsgerad 39 (durch Acetylierung von P 33 erhalten) in Abhängigkeit von der Konzentration

c_{gm}	$p \cdot 10^3$ in Atm.	$\frac{p}{c_{gm}}$	M	P
0,0576	42,3	0,73	2780	33
0,0288	14,9	0,52	3950	46
		Mittel:	3360	39

Aus diesem Vergleich können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Polymerisation von Äthylenimin in Verdünnung liefert unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt mit niedrigerem Polymerisationsgrad als in unverdünntem Zustand. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß bei der Polymerisation in Verdünnung Produkte mit kleinerem Polymerisationsgrad erhalten werden, als in unverdünntem Zustande[1]).

[1]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. angew. Chem. **50**, 767 (1937).

2. Polyäthylenimin *P* 51 und *P* 33 unterscheiden sich vor allem durch den Katalysator. Vielleicht ist Borfluoridessigsäure ein geeigneterer Katalysator als konzentrierte Bromwasserstoffsäure, um höhermolekulare Produkte zu erhalten. Diese Frage bedarf der weiteren Untersuchung.

3. Die Überführung des Polyäthylenimins *P* 33 in sein Acetylderivat unter Erhaltung des Polymerisationsgrades ist eine polymeranaloge Umsetzung[1]). Die Abweichung ist durch die Fraktionierung bei der Darstellung bedingt; die Übereinstimmung der Polymerisationsgrade ist eine befriedigende. Diese polymeranaloge Umsetzung ist ein Beweis dafür, daß das Polyäthylenimin hochmolekularen Bau besitzt und daß die durch osmotische Messungen bestimmten Molekulargewichte richtig sind.

Da die Polyäthylenimine relativ niedermolekular sind, ist die Auswertung der osmotischen Messungen einfacher als bei sehr hochmolekularen Produkten; der gemessene osmotische Druck ist proportional der Konzentration, wie aus der Abb. 9 hervorgeht. Eine Extrapolation des für die Berechnung des Molekulargewichtes benutzten Quotienten $\frac{p - p\,(\mathrm{OH})}{c}$ [2]) auf die Konzentration 0 ist nicht erforderlich. Molekulargewicht, bezw. Polymerisationsgrad können aus den gemessenen osmotischen Drucken aller Konzentrationen (bis $c_{gm} \sim 0{,}06$) berechnet werden. Dabei wurde der osmotische Druck der OH-Ionen in Rechnung gestellt. Die Schwankungen in den Molekulargewichten einer Konzentrationsreihe sind auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen; aus Mangel an Material konnte für die meisten Konzentrationen nicht mehr als eine osmotische Messung durchgeführt werden.

IV. Die Viskosität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen

Viskositätsmessungen an heteropolaren Molekülkolloiden, insbesondere an synthetischen, polyvalenten, makromolekularen

---

[1]) H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 797 (1934); Z. angew. Chem. **49**, 801 (1936); Organische Kolloidchemie, Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1940**, 113.

[2]) c = Konzentration in g/Liter, also $c = c_{gm} \cdot Gm$; Gm = Grundmolekulargewicht.

Säuren, sind schon mehrfach ausgeführt worden[1, 2]). Die Konzentrationsabhängigkeit ist komplizierter als bei homöopolaren Molekülkolloiden. Die $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte homöopolarer Verbindungen sind in sehr verd. Lösungen konstant und steigen mit wachsender Konzentration an. Bei heteropolaren Stoffen, insbesondere bei polyvalenten, makromolekularen Säuren fallen die $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte zunächst mit zunehmender Konzentration sehr rasch ab, erreichen ein Minimum und steigen wieder an. Es zeigt sich, daß die spezifische Viskosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor[2]) zerlegt werden kann. Der ionale Faktor ist bei freien Säuren proportional der H^+-Aktivität. Der makromolekulare Faktor ist von der Molekülgröße abhängig und verhält sich wie die spezifische Viskosität homöopolarer Verbindungen, d. h. er nimmt mit steigender Konzentration zu. In niederen Konzentrationen hat der ionale Faktor, in höheren Konzentrationen der makromolekulare Faktor maßgebenden Einfluß.

Entsprechend den Untersuchungen an polyvalenten Säuren haben wir an wäßrigen Lösungen von Polyäthyleniminen (*P* 27, *P* 33 und *P* 51) und zum Vergleich an solchen von Diäthylamin viskosimetrische Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 11 und den Abb. 10 und 11 zusammengestellt.

Auch bei den hochmolekularen Aminen ist die für homöopolare Molekülkolloide bekannte Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität nicht vorhanden. η_{sp}/c_{gm} ist in verd. Lösungen nicht konstant, sondern zeigt einen starken Abfall. Ein Wiederanstieg, wie er z. B. bei Polyacrylsäuren mit steigender Konzentration festgestellt wurde, kann vermutet werden; Messungen an konz. Lösungen wurden noch nicht ausgeführt. Die 3 untersuchten Polyäthylenimine zeigen in der Größe der spezifischen Viscosität das Verhalten, das auf Grund ihrer osmotisch bestimmten Polymerisationsgrade erwartet werden

[1]) H. Staudinger u. E. Tromsdorff in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. (Verlag J. Springer, Berlin 1932).

[2]) W. Kern, Ztschr. physikal. Chem. (A) **181**, 283 (1938).

Tabelle 12

Spezifische Viscosität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen verschiedenen Polymerisationsgrades sowie von Diäthylamin in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20° C

c_{gm}	p_{OH}	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$
Polymerisationsgrad 27 (P 27)		
0,0981	4,93	0,54
0,0491	4,86	0,65
Polymerisationsgrad 33 (P 33)		
0,0557	3,97	0,96
0,0278	4,55	1,08
0,0139	4,85	1,27
0,0069	5,06	1,57
0,0035	5,32	1,97
Polymerisationsgrad 51 (P 51)		
0,1114	3,65	1,34
0,0557	3,88	1,43
0,0278	4,12	1,51
Diäthylamin		
0,0980	2,10	0,336
0,0490	2,32	0,224

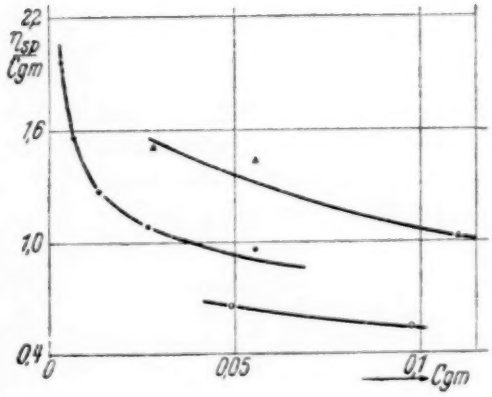


Abb. 10

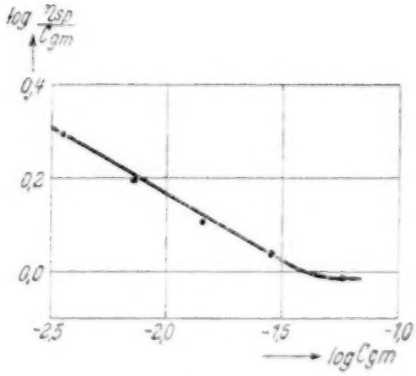


Abb. 11

Abb. 10. Spezifische Viscosität $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 27 (○), P 33 (●) und P 51 (△)] in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration bei 20° C

Abb. 11. $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ bei wäßrigen Lösungen des Polyäthylenimins P 33

muß. Aus den Viscositätsmessungen errechnet sich für eine bestimmte Konzentration ($c_{gm} = 0{,}055$) ein Verhältnis der Polymerisationsgrade von 27:40:60, während osmotisch sich 27:33:51 ergeben hat. Die Abweichungen können durch die Polymolekularität[1]) hervorgerufen sein, da die viscosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte immer größer sind als die osmotischen[2]); dies ist besonders bei unfraktionierten Polymerisaten[3]) der Fall.

Bei freien Polyacrylsäuren ist in verd. Lösungen sowohl $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ als auch p_H linear mit $\log c_{gm}$. Diese Beziehung hat zu der schon angeführten Zerlegung der Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor geführt. Die Polyäthylenimine verhalten sich ähnlich. Auch hier ist $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ (Abb. 11) und p_{OH} (Abb. 6) in einem gewissen Konzentrationsbereich proportional $\log c_{gm}$. Aber eine einfache Zerlegung der spezifischen Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor ist aus den vorhandenen Versuchen nicht möglich.

Diese und die vorstehende Arbeit wurden im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. begonnen und im Chem. Laboratorium der Universität Frankfurt a. M. abgeschlossen. Herrn Prof. Staudinger und Herrn Prof. Borsche sind wir zu Dank verpflichtet, ebenso dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft und dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G., die unsere Arbeit durch bereitgestellte Mittel unterstützt haben.

---

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 102 (1938).
[2]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935).
[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).

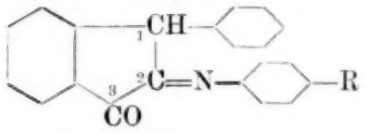
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Konstitution der Autoxydationsprodukte von Indandion-anilen

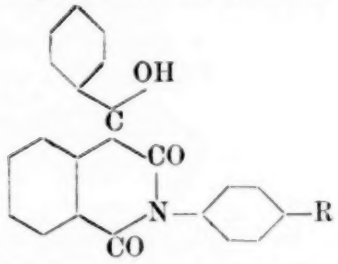
Von **P. Pfeiffer** und **E. Jaensch**

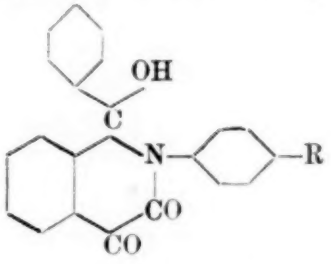
(Eingegangen am 24. Juli 1941)

Im Jahre 1935 teilten P. Pfeiffer und H. de Waal[1]) mit, daß die Anile der Formel I, in der R = OCH_3 oder $N(CH_3)_2$

I 

ist, spielend leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert werden. Aus den tief blauvioletten Anilen entstehen bei dieser Autoxydation unter Aufnahme von 1 Mol Sauerstoff pro Mol Anil gelbe bis orangefarbene Verbindungen, die zur Isochinolinreihe gehören. Während Pfeiffer und de Waal der Ansicht waren, daß sich bei dieser Ringerweiterung der Stickstoff zwischen die Kohlenstoffatome 2 und 3 einschiebt und für die Autoxydationsprodukte die Formel II aufstellten, nahmen später Schönberg und Michaelis[2]) auf Grund ihrer Untersuchungen für diese Verbindungen die Formel III an, so daß nach ihnen die Ringerweiterung zwischen den C-Atomen 1 und 2 erfolgt.

II 

III 

[1]) P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **529**, 185 (1935); vgl. auch P. Pfeiffer u. H. Roos, J. prakt. Chem. [2] **159**, 13 (1941).

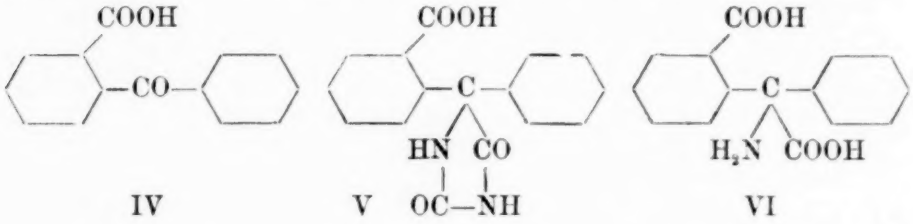
[2]) A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc, **1937**, 109.

Um zwischen den Formeln II und III endgültig entscheiden zu können, war es unbedingt erforderlich, auf eindeutigem Wege Isochinolinderivate zu synthetisieren, die entweder dem Schema II oder dem Schema III entsprechen bzw. Verbindungen dieser Art nahestehen. Sie mußten dann mit unseren Autoxydationsprodukten näher verglichen werden.

Wir versuchten unser Ziel auf zwei verschiedenen Wegen zu erreichen. Über die so erhaltenen experimentellen Resultate sei zunächst berichtet. Dann erfolgt die Auswertung dieser Versuche für unsere Problemstellung.

A. Versuchsreihe I

Wir gingen von der o-Benzoylbenzoesäure (IV) aus und versuchten, ihren Methylester durch Einwirkung von Cyankalium und Ammoncarbonat unter CO_2-Druck in das Hydantoin V überzuführen. Dieses Hydantoin sollte dann zur α-Aminosäure VI verseift werden, die ihrerseits über die ent-

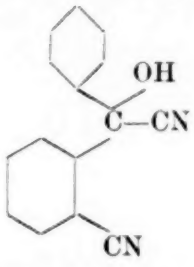


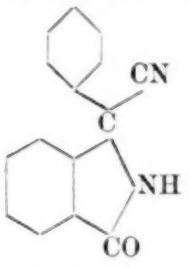
IV V VI

sprechende α-Oxysäure Isochinolinderivate der Formel II geben sollte. Die Reaktion nahm aber einen unerwarteten Verlauf. Es entstanden 2 farblose, krystallinische Verbindungen (Schmelzpunkt 227° und 269—270°), von denen keine das gesuchte Hydantoin war. Die bei 227° schmelzende Verbindung besaß die Formel $C_{15}H_{10}ON_2$, die bei 269—270° schmelzende die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Da sich die niedriger schmelzende Verbindung durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in die höher schmelzende überführen ließ, so mußten die beiden Reaktionsprodukte im Verhältnis von Nitril und Säureamid zueinanderstehen.

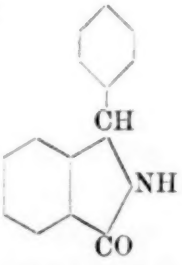
Gemäß seiner Bildung aus dem Methylester der o-Benzoylbenzoesäure und seiner empirischen Zusammensetzung kommen für das Nitril die folgenden beiden Formeln VII und VIII in Betracht. Die Entscheidung zwischen ihnen brachte die Unter-

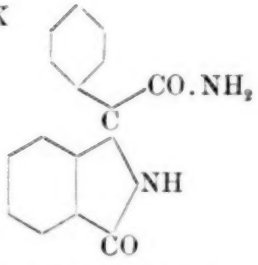
suchung des Säureamids. Da diese Verbindung mit salpetriger Säure eine Carbonsäure gibt, die unter CO_2-Abspaltung in das

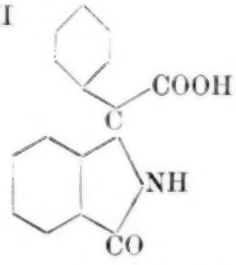
VII 

VIII 

3-Phenylphthalimidin von Rose[1]) (IX) übergeht, welches so auf einem neuen Wege zugänglich ist, so muß dem Nitril die Formel VIII und unserem Säureamid die Formel X zukommen.

IX 

X 

XI 

Die Bildung dieser beiden Verbindungen aus dem Methylester der o-Benzoylbenzoesäure bei der Einwirkung von Cyankalium und Ammonsulfat ist ohne weiteres verständlich.

Etwas näher untersucht wurde noch die oben erwähnte Carbonsäure XI. Sie spaltet so leicht Kohlendioxyd unter Übergang in Phenylphthalimidin ab, daß sie zunächst nicht gefaßt werden konnte. Versucht man, sie aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel umzukrystallisieren, so erhält man stets Phenylphthalimidin vom Schmp. 218—220°. Will man die Säure in möglichst reiner Form frei von Phenylphthalimidin haben, so muß man das rohe Verseifungsprodukt des Amids mehrfach aus sodaalkalischer Lösung mit Salzsäure umfällen.

Die reine Säure bildet ein farbloses Pulver, das in festem Zustand einige Zeit lang, aber nicht unbegrenzt haltbar ist. Beim Erhitzen wie auch beim Auflösen in Alkohol spaltet sie sofort CO_2 ab. Sie ist isomer mit dem Grundkörper der Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte, den man

[1]) R. E. Rose, J. Amer. chem. Soc. **33**, 390 (1911).

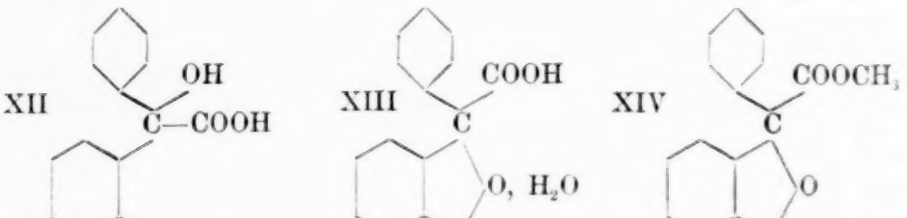
erhält, wenn man in der allgemeinen Formel II bzw. III den Rest C_6H_4R durch H ersetzt.

Die Veresterung der Säure gelang nicht mit Dimethylsulfat und Alkali; es entstand stets Phenylphthalimidin. Doch bildet sich der Methylester recht glatt, wenn man die Säure in absolut ätherischer Aufschlämmung mit Diazomethan behandelt. Der Methylester bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 165°. Er ist im Gegensatz zur freien Säure durchaus beständig und geht mit Ammoniak in das oben beschriebene Amid X über.

Die Synthese des gesuchten Isochinolinderivates aus der o-Benzoyl-benzoesäure wurde also nicht erreicht. Mehr Erfolg hatten wir bei den Abwandlungen der Benzil-o-carbonsäure.

B. Versuchsreihe II

Die Benzil-o-carbonsäure erhielten wir ausgehend von Phthalsäureanhydrid über das Benzalphthalid und die Desoxybenzoin-o-carbonsäure. Sie soll nach Graebe und Juillard[1]) bei der Benzilsäureumlagerung in die Diphenyl-glycolsäure-o-carbonsäure XII übergehen. Es wurde in der Tat eine Säure von der richtigen empirischen Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_5$ erhalten; sie erwies sich aber als das Monohydrat der Lactoncarbonsäure XIII.



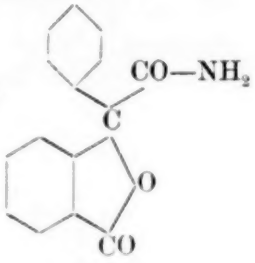
Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert sie neben P_2O_5 quantitativ 1 Mol. Wasser; vor allem aber geht sie beim Methylieren mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in guter Ausbeute in einen Monomethylester $C_{16}H_{12}O_4$ vom Schmp. 96° über, dem nur die Formel XIV zukommen kann.

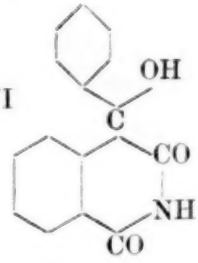
[1]) C. Graebe u. P. Juillard, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2003 (1888).

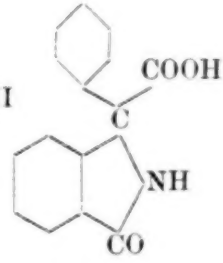
Mit der neuen Formulierung der Graebeschen Säure steht auch in bester Übereinstimmung, daß sie sich in wäßrig-alkoholischer Lösung glatt als einbasische Säure titrieren läßt.

Die Phenylphthalid-carbonsäure ist etwas beständiger als die entsprechende Phthalimidinverbindung (O des Ringes durch NH ersetzt). Während die letztere schon beim Lösen in Alkohol unter Übergang in Phenylphthalimidin Kohlendioxyd abspaltet, kann man die Lactoncarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren. Beim Erhitzen verliert auch sie Kohlendioxyd, wobei Phenylphthalid entsteht.

Läßt man auf den Methylester der Phenylphthalid-carbonsäure Ammoniak einwirken, so entstehen zwei isomere, farblose Verbindungen der Formel $C_{15}H_{11}O_3N$, von denen die eine (a) bei 224°, die andere (b) bei 193° schmilzt. Nach Darstellung und Analyse kommen für die beiden Reaktionsprodukte die folgenden 3 Formeln in Betracht:

XV 

XVI 

XVII 

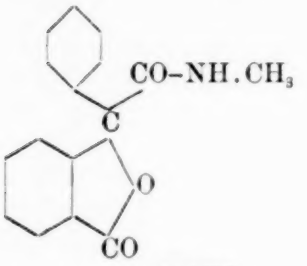
Die Formel XVII stellt die uns bereits bekannte Phenylphthalimidin-carbonsäure dar (vgl. Abschnitt A), fällt also für die Ammoniakeinwirkungsprodukte fort. Von diesen muß die Verbindung a vom Schmp. 224° die Formel XV besitzen, da sie mit salpetriger Säure Phenylphthalidcarbonsäure gibt; sie ist also das normale Monamid der Lactoncarbonsäure. Für die Verbindung b kommt dann nur noch die Isochinolinformel XVI in Betracht. Diese Formulierung der Verbindung b entspricht durchaus ihrem chemischen Verhalten. Ihre leichte Löslichkeit in wäßrigem Alkali wird durch die Gruppierung –CO–NH–CO– bedingt, ihr ausgesprochener halochromer Charakter, sie löst sich in konz. Schwefelsäure primär mit violetter Farbe, durch die Gruppierung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO—R \end{matrix}$$

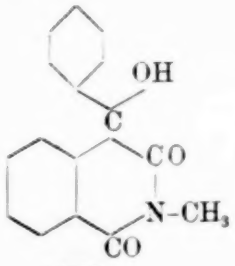
Das isomere Säureamid XV zeigt diese charakteristischen Eigenschaften nicht. Es löst sich in konz. Schwefelsäure farblos und ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Auch das isomere Phthalimidinderivat XVII zeigt keine Halochromie, ist aber als Säure in wäßrigem Alkali löslich.

Die Einwirkung von Methylamin auf die Lactoncarbonsäure verläuft ganz entsprechend der Reaktion mit Ammoniak. Es entstehen wiederum zwei isomere Verbindungen, denen diesmal die Formel $C_{16}H_{13}O_3N$ zukommt. Die eine der beiden Verbindungen (a) schmilzt bei 168° und löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, die andere (b) bei 107° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine schöne violette Halochromie. In Analogie zu der Formulierung der Ammoniakeinwirkungsprodukte werden wir also der Verbindung a die Formel XVIII, der Verbindung b die Formel XIX geben, so daß die erstere das normale Methylamid der Reihe ist, die letztere aber ein Isochinolinderivat darstellt.

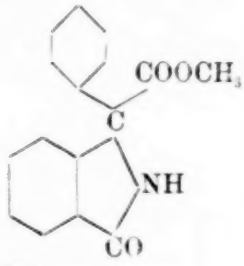
Die beiden Verbindungen sind übrigens isomer mit dem weiter oben beschriebenen Methylester der Phthalimidincarbonsäure von der Formel XX.



XVIII



XIX



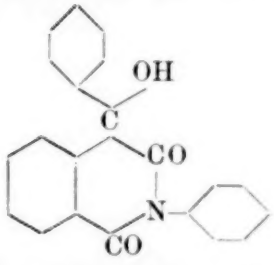
XX

Die Entstehung der Isochinolinderivate XVI und XIX bei der Einwirkung von Ammoniak bzw. Methylamin auf den Methylester der Phenylphthalidcarbonsäure ist leichtverständlich. Wahrscheinlich bildet sich primär das normale Amid bzw. Methylamid der Reihe, welches dann durch den Lactonrest weiter acyliert wird, wobei sich zwangsläufig der Isochinolinring ausbildet.

Unsere Hoffnung, bei der Einwirkung von Anilin auf den Methylester der Lactoncarbonsäure zu analogen Produkten wie bei der Reaktion mit Ammoniak und Methylamin zu kommen,

wobei sich vor allem die Isochinolinverbindung XXI bilden sollte, erfüllte sich nicht. Je nach den angewandten Be-

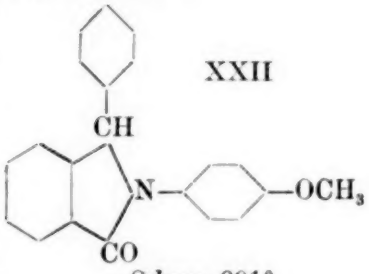
XXI



dingungen blieb der Ester unverändert oder ging unter Verseifung und CO_2-Abspaltung in Phenylphthalid über. Ersatz von Anilin durch p-Aminodimethylanilin führte auch nicht zum Ziel.

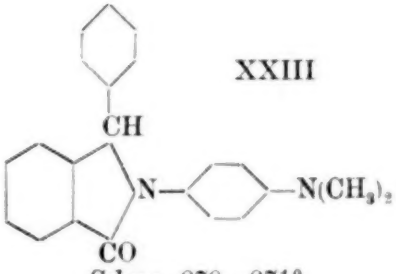
Wir versuchten nun in dem Isochinolinkörper XVI den Iminrest NH direkt durch den Rest NR des Anilins und seiner Derivate auszutauschen, aber ohne Erfolg. Gegen siedendes Anilin ist der Iminkörper durchaus beständig; mit siedendem p-Aminoanisol und mit siedendem p-Aminodimethylanilin tritt Zersetzung ein, wobei die Phthalimidinderivate XXII und XXIII entstehen, die bereits von Pfeiffer und de Waal[1]) beschrieben worden sind.

XXII



Schmp. 201°

XXIII



Schmp. 270—271°

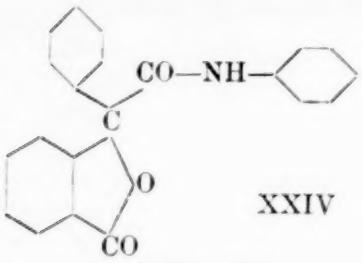
Wird das Amid der Phenylphthalid-carbonsäure (XV) mit Anilin erhitzt, so bildet sich in normaler Reaktion das Anilid (XXIV) der Reihe. Mit p-Anisidin erhält man die entsprechende Verbindung XXV, wenn man die Komponenten in siedender Xylollösung miteinander erhitzt[2]).

Das Anisidid (XXV) ist isomer mit dem von Pfeiffer und de Waal beschriebenen gelben Autoxydationsprodukt des Anilkörpers XXVI, dem nach ihnen die Formel XXVII zukommen

[1]) Liebigs Ann. Chem. **520**, 185 (1935).

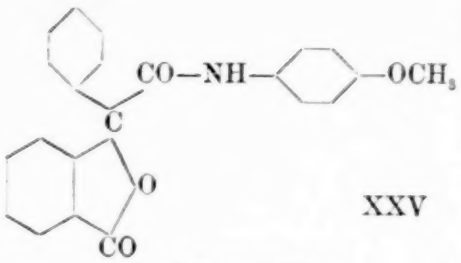
[2]) Die Verbindungen zeigen keine Halochromieerscheinungen.

soll. Eine Isomerisierung des Anisidids zum Isochinolinkörper XXVII gelang bisher nicht.



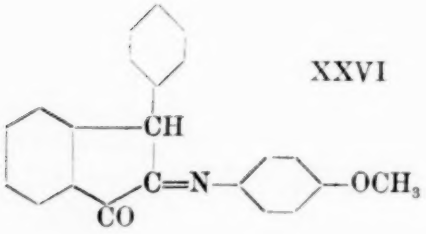
XXIV

Schmp. 131°

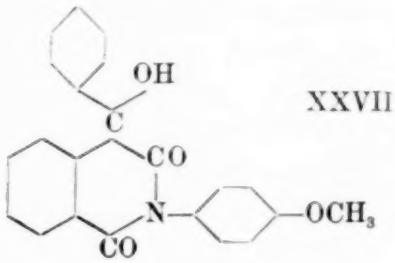


XXV

Schmp. 172°



XXVI

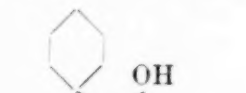


XXVII

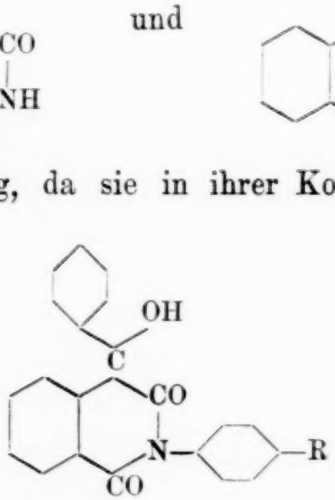
C. Auswertung der Versuche für die Frage nach der Konstitution der Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind für unsere Problemstellung die folgenden beiden von be-

und

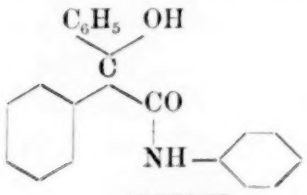


sonderer Bedeutung, da sie in ihrer Konstitution ganz dem Schema

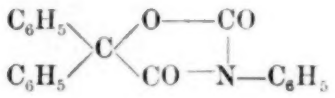


entsprechen, welches Pfeiffer und de Waal für ihre Autoxydationsprodukte aufgestellt haben. Der Vergleich der beiden Isochinolinderivate mit den Autoxydationsprodukten zeigt aber ganz eindeutig, daß letztere nicht die ihnen von Pfeiffer und de Waal zugeschriebene Konstitution haben können. Daß die neuen Isochinolinderivate farblos, die Autoxydationsprodukte aber gelb ($R=OCH_3$) bzw. orange ($R=N(CH_3)_2$) sind, ließe sich immerhin noch durch die auxochrome Wirkung der Gruppe C_6H_4R erklären. Ausschlaggebend aber ist die Tatsache, daß die ersteren ausgesprochene (violette) Halochromie zeigen, während sich die letzteren in konz. Schwefelsäure nur mit grünstichig gelber Farbe lösen.

Um nun dem Einwand zu begegnen, daß dieser charakteristische Unterschied durch den in den Autoxydationsprodukten an Stickstoff gebundenen Phenylrest bedingt ist, haben wir noch das Verhalten des Benzilsäureanilids XXVIII gegen konz.



XXVIII



XXIX

Schwefelsäure untersucht. Dieses Anilid ist bereits von M. E. Lambling[1]) beschrieben worden. Wir erhielten es folgendermaßen: Benzilsäuremethylester wurde mit Phenylisocyanat behandelt. Dabei entstand der Oxazolidinkörper XXIX (farblose Nadeln vom Schmp. 143°), der beim Erhitzen mit Natronlauge in das gesuchte Anilid vom Schmp. 176° (nach Lambling 175°) überging. Dieses Anilid nun, das seiner Konstitution nach den Autoxydationsprodukten, falls die Pfeiffer-de Waalsche Formulierung richtig ist, recht nahe steht, löst sich, ebenso wie die in dieser Arbeit beschriebenen Isochinolinderivate in konz. Schwefelsäure primär mit schön violetter Farbe, so daß, wie erwartet wurde, der an Stickstoff gebundene Phenylrest die Halochromie nicht wesentlich beeinflußt, sie jedenfalls nicht aufhebt.

[1]) Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] **27**, 873 (1902).

Nach alledem können also die Pfeiffer-de Waalschen Autoxydationsprodukte nicht die Konstitutionsformel II [1]) besitzen. Wir müssen ihnen die von Schönberg und Michaelis abgeänderte Formulierung III geben, nach der Halochromieerscheinungen nicht zu erwarten sind.

Versuchsteil

A. Abwandlungen der o-Benzoylbenzoesäure

1. 3-Phenyl-phthalimidin-3-nitril und 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäureamid

Die Darstellung der Ausgangssäure, der o-Benzoylbenzoesäure, geschah nach Graebe [2]); ihr Methylester wurde nach H. Meyer [3]) erhalten; farblose Nadeln vom Schmp. 51—52°.

Zur Gewinnung des Nitrils und des Säureamids der Phthalimidinreihe wird eine Lösung von 20 g o-Benzoylbenzoesäuremethylester in 100 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 30 g Ammoncarbonat und 15 g Cyankalium in 100 ccm Wasser in einem Autoklaven unter einem Druck von 20 Atm. CO_2 etwa 6 Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man unter Eiskühlung 200 ccm Salzsäure hinzu, filtriert den schmutzig braunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Er besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Nitril und Amid.

Nitril. Zur Isolierung des Nitrils kocht man das Reaktionsgemisch 2-mal mit Methylalkohol aus, läßt die vereinigten Filtrate zur Krystallisation stehen, filtriert die zunächst bräunlich gefärbten Krystalle ab und krystallisiert sie mehrfach aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute etwa 4 g. Farblose, harte Nadeln vom Schmp. 227°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, Pyridin und Dioxan, weniger löslich in Alkohol und Benzol; in Äther und Petroläther fast unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt unverändertes Nitril aus.

---

[1]) Vgl. S. 241.
[2]) Liebigs Ann. Chem. **291**, 9 (1896).
[3]) Mh. Chem. **24**, 840 (1903); Mh. Chem. **25**, 477 (1904).

5,128 mg Subst.: 14,480 mg CO_2, 1,985 mg H_2O. — 2,669 mg Subst.: 0,277 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{15}H_{10}ON_2$	Ber.	C 76,92	H 4,27	N 11,97
	Gef.	„ 77,01	„ 4,33	„ 11,99

Zur Acetylierung erhitzt man eine Lösung von 0,5 g Nitril in 10 ccm Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 145°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst farblos; Ausbeute etwa 80% d. Th.

5,100 mg Subst.: 13,840 mg CO_2, 2,024 mg H_2O. — 3,087 mg Subst.: 0,273 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{17}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 73,91	H 4,35	N 10,15
	Gef.	„ 74,01	„ 4,44	„ 10,14

Amid. Zur Gewinnung des Amids kocht man den in Methylalkohol unlöslichen Teil des Rohproduktes (vgl. unter Nitril) wiederholt mit Eisessig aus, versetzt die gelb gefärbten Filtrate mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt einige Stunden stehen. Das Amid scheidet sich dann allmählich als fein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 4 g.

Das Amid läßt sich auch durch Verseifen des Nitrils erhalten. Eine Lösung von 1 g Nitril in 80 ccm Methylalkohol wird mit 0,5 ccm verd. wäßriger Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit 40 ccm 7,5%-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Erwärmt man nun das Gemisch unter öfterem Rühren etwa 1 Stunde auf 35—40°, so setzt sich allmählich ein fein krystalliner, schwach rosa gefärbter Niederschlag ab, den man nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur absaugt und zur Entfernung von etwas unverändertem Nitril mit wenig Alkohol auskocht. Zur Reinigung Umkrystallisieren aus Eisessig. Ausbeute etwa 95% d. Th.

Fein krystallinisches, farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop spindelförmige Krystalle erkennen läßt. Schmelzpunkt beider Präparate 269—270° unter Bräunung (Mischschmelzpunkt 269—270°). Gut löslich, namentlich in der Wärme,

in Eisessig, Nitrobenzol und Anilin; kaum löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin.

4,983 mg Subst.: 13,020 mg CO_2, 2,150 mg H_2O. — 3,268 mg Subst.: 0,320 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 71,43	H 4,76	N 11,11
	Gef.	„ 71,26	„ 4,83	„ 11,23

2. 3-Phenyl-phthalimidin

Man leitet in die siedend heiße Lösung von 0,5 g Nitril in 50 ccm Alkohol etwa 6 Stunden lang Chlorwasserstoff ein, läßt erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser. Nach mehrstündigem Stehen wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g.

Das reine Phenylphthalimidin bildet farblose Prismen, die bei 218—220° schmelzen; die Schmelze wird bei 230° wieder fest, um dann erneut bei 295—298° u. Zers. zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,896 mg Subst.: 14,425 mg CO_2, 2,360 mg H_2O. — 3,179 mg Subst.: 0,180 ccm N (19,5°, 754 mm).

$C_{14}H_{11}ON$	Ber.	C 80,38	H 5,26	N 6,69
	Gef.	„ 80,35	„ 5,39	„ 6,53

Das Phenylphthalimidin ist bereits 1911 von Rose[1]) durch Reduktion des Anhydrids des Oxims der Benzoylbenzoesäure erhalten worden. Auch Rose gibt den Schmelzpunkt zu 218—220° an. Um die Identität beider Produkte absolut sicher zustellen, wurde unser Phenylphthalimidin acetyliert. 0,5 g unseres Produktes wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus verd. Eisessig umkrystallisiert: Farblose Kristalle vom Schmp. 154—155°, die in Eisessig, Alkohol und Aceton leicht löslich sind, sich aber in Petroläther und Ligroin kaum lösen. Rose gibt für sein Acetylderivat den Schmp. 153—155° an. Zur Analyse Trocknen i. V. bei 100°.

4,931 mg Subst.: 13,805 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 2,925 mg Subst.: 0,143 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$	Ber.	C 76,49	H 5,18	N 5,58
	Gef.	„ 76,35	„ 5,31	„ 5,65

[1]) J. Amer. Soc. **33**, 390 (1911).

3. 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäure

Man versetzt eine Lösung von 1 g Amid in 10 ccm konz. Schwefelsäure langsam unter Eiskühlung mit einer kaltgesättigten, wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit und erwärmt das Reaktionsgemisch vorsichtig auf dem Wasserbad, wobei eine intensive Stickstoffentwicklung einsetzt. Man steigert die Temperatur bis auf 90°, hält sie etwa 2 Minuten lang konstant und läßt erkalten. Dann saugt man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, löst ihn in möglichst wenig verdünntem, wäßrigem Ammoniak, filtriert und fällt die Säure mit eisgekühlter Salzsäure wieder aus. Die Umfällung wird so oft wiederholt, bis das Produkt rein weiß ist. Man saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über P_2O_5.

Die Säure, die sich nicht umkrystallisieren läßt, bildet ein weißes Pulver, welches beim Erwärmen CO_2 abspaltet und dabei in Phenylphthalimidin übergeht. Sie hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Erhitzt man sie langsam, so zeigt sie den Schmp. 218—220° des Phenylphthalimidins. Bringt man sie in einer Kapillare in ein auf 180—190° erhitztes Bad, so schmilzt sie unter stürmischer Gasentwicklung, wird dann wieder fest, um nunmehr bei 218—220° zu schmelzen. Die Säure ist gut löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, geht aber in diesen Lösungsmitteln, selbst in der Kälte, sofort in Phenylphthalimidin über. Sie ist fast unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. Verdünntes wäßriges Alkali, verdünnte wäßrige Sodalösung und wäßriges Ammoniak lösen die Säure glatt auf; aus diesen Lösungen läßt sie sich mit Salzsäure wieder unverändert ausfällen. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

2,096 mg Subst.: 5,440 mg CO_2, 0,843 mg H_2O. — 3,091 mg Subst.: 0,149 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$	Ber.	C 71,15	H 4,35	N 5,53
	Gef.	„ 70,79	„ 4,50	„ 5,49

Bei dem Versuch, die Säure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat zu methylieren, wurde stets Phenylphthalimidin erhalten, gleichgültig ob bei Wasserbadtemperatur, bei gewöhnlicher Temperatur oder aber unter Kühlung mit Eis gearbeitet wurde. Die Methylierung ließ

sich aber glatt mit Diazomethan durchführen; man verfährt zweckmäßig folgendermaßen:

Man übergießt 0,5 g fein gepulverte Säure mit 20 ccm abs. Äther und versetzt die Aufschlämmung unter stetem Rühren mit 20 ccm einer etwa 1%-igen ätherischen Diazomethanlösung[1]). Die Säure geht unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung; dann beginnt die Ausscheidung des Esters. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute an Methylester fast quantitativ. Farblose Nädelchen vom Schmp. 165°, die leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig sind, sich aber schwer in Ligroin lösen. In wäßrigem Alkali sind sie unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos.

4,937 mg Subst.: 12,995 mg CO_2, 2,200 mg H_2O. — 3,980 mg Subst.: 0,179 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$	Ber.	C 71,91	H 4,87	N 5,24
	Gef.	„ 71,79	„ 4,99	„ 5,17

Im Gegensatz zur Säure ist der Methylester eine durchaus stabile Substanz, die man bei 100° i. V. trocknen kann. Bei der Einwirkung von gasförmigen Ammoniak auf die methylalkoholische Lösung des Esters entsteht in sehr guter Ausbeute das Phenylphthalimidin-carbonsäureamid vom Schmp. 269—270°.

B. Abwandlungen der Benzil-o-carbonsäure

1. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure

Man kondensiert zunächst Phthalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure zum 3-Benzal-phthalid[2]), führt dieses Lacton durch Aufspaltung des Ringes in 2-Phenacetylbenzoesäure (Desoxybenzoin-o-carbonsäure) über[2]), oxydiert dann zur Benzil-o-carbonsäure[3]) und unterwirft diese Säure der Benzilsäureumlagerung.

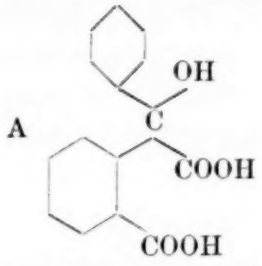
Diese Umlagerung geschieht nach C. Graebe und P. Juillard mit 25%-iger Kalilauge bei Wasserbad-

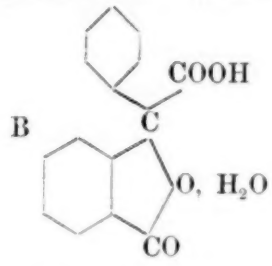
[1]) Darstellung nach H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 505 (1912).

[2]) C. Gabriel u. A. Michael, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1017 (1878).

[3]) C. Graebe u. P. Juillard, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2003 (1888).

temperatur, wobei es gleichgültig ist, ob man von der gelben oder der farblosen Form der Säure ausgeht. Ausbeute etwa 65% d. Th. Nach Graebe und Juillard liegt in dem Umwandlungsprodukt die Oxycarbonsäure A vor, in Wirklichkeit aber hat die Verbindung die Konstitution B eines Hydrats





der Phenylphthalidcarbonsäure (vgl. den theoretischen Teil) Sie wird aus kaltem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. und bildet so farblose Krystalle, die leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Wasser sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt haben. Bringt man die Verbindung in ein auf 80—90° erwärmtes Bad, so schmilzt sie, doch tritt sofort H_2O-Abspaltung ein. Erwärmt man sie längere Zeit auf 100°, so geht sie in Phenylphthalid über, dessen Schmelzpunkt bei 115° liegt.

0,0852 g der wasserhaltigen Säure, gelöst in 50%-igem Alkohol, verbrauchten bei der Titration (Indicator: Thymolphthalein) 3,15 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine einbasische Säure: 3,13 ccm.

Zur Darstellung der wasserfreien Lactoncarbonsäure muß man das Hydrat wegen der leichten CO_2-Abspaltung 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur i. V. über Phosphorpentoxyd aufbewahren. 0,306 g des Hydrats nahmen so um 0,020 = 6,54% ab; für das Monohydrat berechnet sich die Abgabe zu 6,62%. Das wasserfreie Lacton sieht verwittert aus; es schmilzt bei 128—130° und ist leicht löslich in wäßrigem Alkali und verdünnter wäßriger Soda.

5,076 mg wasserfreie Subst.: 13,190 mg CO_2, 1,820 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4$ Ber. C 70,87 H 3,94 Gef. C 70,87 H 4,03

2. 3-Phenylphthalid-3-carbonsäuremethylester

Veresterung der Säure in alkalischer Lösung. Man versetzt eine Lösung von 1 g der Lactoncarbonsäure

(Hydrat) in 20 ccm 5%-iger Kalilauge mit 1 g Dimethylsulfat, schüttelt die Mischung $^1/_2$ Stde. lang bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmt sie dann ebenso lang auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten läßt man einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Ausbeute 95% d. Th. Trocknen i. V. über P_2O_5. Farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 96°. Schon in der Kälte gut löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther und wäßrigem Alkali.

5,114 mg Subst.: 13,410 mg CO_2, 2,090 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. C 71,64 H 4,48 Gef. C 71,52 H 4,57

Der Versuch, den Methylester der wahren Oxydicarbonsäure dadurch zu erhalten, daß eine Lösung des Lactonsäurehydrats in 10%-iger Kalilauge zunächst 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann erst mit Dimethylsulfat behandelt wurde, scheiterte. Es entstand wiederum der Methylester $C_{17}H_{16}O_5$.

Veresterung mit Diazomethan. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g der wasserhaltigen Lactoncarbonsäure in 25 ccm abs. Äther 50 ccm einer etwa 1%-igen abs. ätherischen Diazomethanlösung. Es tritt sofort Gasentwicklung ein. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man verdunsten und behandelt den farblosen, harzigen Rückstand mit kaltem Methylalkohol, worauf er allmählich krystallin wird. Ausbeute an Ester fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erweist er sich nach Krystallgestalt, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhaltenem Ester.

3. Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf den Lactonsäuremethylester

Man versetzt eine Lösung von 5 g Methylester in 100 ccm Methylalkohol unter Kühlung langsam mit 100 ccm 25%-igem wäßrigem Ammoniak. Es scheiden sich dann derbe, kleine, in der Aufsicht rhombenförmige Krystalle ab (Verbindung a). Nach mehrstündigem Stehen saugt man den krystallinen Niederschlag ab und wäscht ihn zunächst mit konz. wäßrigem Ammoniak und dann mit Wasser.

Dann versetzt man das Filtrat nebst Waschflüssigkeit mit Eisstückchen und neutralisiert mit verd. Salzsäure, worauf sich

ein krystalliner Niederschlag abscheidet, der nach einigen Stunden abgesaugt wird. Es liegt ein Gemisch von a und einer Verbindung b vor. Das Gemisch läßt sich mit mäßig erwärmtem Alkohol oder mit siedendem Äther trennen, in denen sich b leichter als a löst. Besser aber geschieht die Trennung mit konz. wäßrigem Ammoniak, in welchem b gut löslich, a aber unlöslich ist. Man verreibt das Gemisch zu einem feinen Pulver und extrahiert unter kräftigem Schütteln mit 25%-igem wäßrigem Ammoniak. Der Rückstand besteht aus der Verbindung a, während b in Lösung geht und aus der eisgekühlten Lösung mit verd., eisgekühlter Salzsäure ausgefällt werden kann.

Die Verbindung a ist das normale Amid der Reihe, während in b ein cyclisches Imid (Isochinolinkörper) vorliegt.

Amid

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Amid farblose, gut ausgebildete, rhombenförmige Krystalle, die bei 224° schmelzen und sich leicht in Eisessig, Pyridin und Chloroform, gut in Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther lösen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. 10%-ige wäßrige Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (30—40 Minuten) tritt Lösung ein, wobei sich unter Verseifung das Kaliumsalz der Phenylphthalidcarbonsäure bildet. Aus der alkalischen Lösung läßt sich mit Salzsäure die freie Lactoncarbonsäure ausfällen, die als Methylester vom Schmp. 96° identifiziert wurde. Die Ausbeute an Amid beträgt aus 5 g Ester etwa 2,5 g.

5,292 mg Subst.: 13,795 mg CO_2, 2,070 mg H_2O. — 4,277 mg Subst.: 0,215 ccm N (25°, 742 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$	Ber.	C 71,15	H 4,35	N 5,53
	Gef.	„ 71,09	„ 4,38	„ 5,64

Zur direkten Überführung des Amids in die entsprechende Lactoncarbonsäure löst man 0,5 g Amid in 10 ccm 75%-iger Schwefelsäure, läßt langsam unter Eiskühlung eine gesättigte wäßrige Lösung von 0,5 g Natriumnitrit zufließen und erwärmt vorsichtig (1 Minute lang) auf 70—75°. Man läßt abkühlen, fällt die gebildete Säure mit Eiswasser aus und krystallisiert

sie aus verd., kaltem Alkohol um. Man erhält so farblose Krystalle, die in Alkali löslich sind und einen ungefähren Schmelzpunkt von 78—85° besitzen. Erhitzt man die Verbindung einige Zeit auf 100°, so geht sie in Phenylphthalid vom Schmp. 115° über. Beim Methylieren mit Diazomethan liefert sie glatt den Methylester vom Schmp. 96°.

Die Umwandlung des Amids in den isomeren Isochinolinkörper läßt sich folgendermaßen erreichen. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Amid in 100 ccm Alkohol einen kräftigen Ammoniakstrom ein. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden gibt man 5 ccm Wasser hinzu und setzt das Einleiten von Ammoniak noch 3—4 Stunden fort. Man kann die Umwandlung daran leicht erkennen, daß eine auf einem Uhrglas eingedampfte Probe der Substanz mit konz. Schwefelsäure eine beim Fortschreiten der Reaktion immer intensiver werdende Halochromie gibt. Auch sieht man beim langsamen Verdunsten des Reaktionsgemisches unter dem Mikroskop, daß allmählich neben den rhombenförmigen Krystallen des Amids mehr und mehr die feinen Nadeln des Isochinolinkörpers erscheinen. Die Isomerisierung verläuft nicht quantitativ; sie ließ sich nicht über 20% steigern. Erwärmt man während des Einleitens von Ammoniak, so wird das Amid weitgehend in die Carbonsäure übergeführt.

Die beiden isomeren Verbindungen lassen sich leicht auf Grund der schon erwähnten Tatsache trennen, daß sich der Isochinolinkörper leicht in wäßrigem Ammoniak löst, während das Amid in diesem Reagens unlöslich ist. Der durch Umlagerung entstandene Isochinolinkörper wurde durch seinen Schmp. (193°) und seine violette Halochromie mit konz. Schwefelsäure identifiziert; eine Mischprobe des Reaktionsproduktes mit dem Isochinolinkörper gab keine Depression.

Isochinolinkörper

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Eisessig bildet der Isochinolinkörper glänzende, schneeweiße Nädelchen, die bei 193° schmelzen; sie lösen sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine schöne, violette Halochromie; doch schlägt die Farbe sehr schnell nach dunkelrot um und geht dann allmählich in gelb über. Aus der

gelb gewordenen Lösung läßt sich mit Eiswasser eine gelbe Verbindung vom Schmp. 230—235° ausfällen, die aber nicht näher untersucht wurde. Eine Methylierung des Isochinolinkörpers mit Diazomethan gelang nicht.

4,666 mg Subst.: 12,160 mg CO_2, 1,850 mg H_2O. — 2,857 mg Subst.: 0,131 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$	Ber.	C 71,15	H 4,35	N 5,53
	Gef.	„ 71,08	„ 4,44	„ 5,35

Der Isochinolinkörper löst sich schon in der Kälte glatt in wäßrigem Alkali; er läßt sich aus der alkalischen Lösung, falls Erwärmung vermieden wird, mit Salzsäure wieder unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die alkalische Lösung etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbad, so tritt Verseifung ein. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann die Phenylphthalidcarbonsäure aus. Sie wurde durch ihren Methylester vom Schmp. 96° identifiziert.

4. Einwirkungsprodukte von Methylamin auf den Lactonsäuremethylester

Man versetzt die Lösung von 1 g Phenylphthalid-carbonsäuremethylester in 50 ccm Methylalkohol mit 10 ccm einer 10%-igen methylalkoholischen Methylaminlösung, läßt die Mischung 12 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäß stehen und dann bis zur Trockne eindunsten. Es bleibt ein farbloses Harz zurück, das in wenig siedendem Methylalkohol gelöst wird; man filtriert und überläßt das Filtrat der Krystallisation. Innerhalb von 24 Stunden scheiden sich farblose Krystalle aus (Verbindung a); die Mutterlauge enthält eine isomere Substanz (Verbindung b). Die Verbindung a ist das normale Methylamid der Reihe, die Verbindung b das isomere Isochinolinderivat.

Methylamid. Man krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus Benzol um. Das reine Methylamid bildet farblose, ziemlich große Krystalle vom Schmp. 168°. Ausbeute 80% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in wäßrigem Alkali. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,425 mg Subst.: 11,640 mg CO_2, 1,960 mg H_2O. — 6,320 mg Subst.: 0,285 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$	Ber. C 71,91	H 4,87	N 5,24
	Gef. „ 71,74	„ 4,96	„ 5,31

Isochinolinkörper. Man versetzt die oben erwähnte methylalkoholische Mutterlauge tropfenweise mit Wasser, bis eine leichte Trübung entsteht, die durch einen Tropfen Methylalkohol wieder in Lösung gebracht wird. Dann überläßt man die klare Lösung sich selbst. Im Verlauf von 24 Stunden scheiden sich noch einige Krystalle des Methylamids ab. Das Filtrat der Krystalle wird wieder wie oben mit Wasser behandelt und zur Krystallisation stehengelassen. Sollten sich wiederum zunächst Krystalle des Methylamids abscheiden, so wiederholt man die Behandlung des Filtrats mit Wasser. Sobald die Abscheidung des Methylamids ausbleibt, gibt man das 3- bis 4-fache Volumen Eiswasser hinzu. Es bildet sich eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit ein schwach gelb gefärbtes Öl abscheidet. Läßt man dieses Öl mehrere Tage lang an einem kühlen Ort stehen, so wird es zunächst harzig, dann geht es allmählich in drusenförmig verwachsene Nädelchen über, die man mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 10%. Farblose Nädelchen vom Schmp. 107°, die sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig usw. lösen. Konz. Schwefelsäure löst die Krystalle zunächst mit schön violetter Farbe; die Farbe schlägt aber fast augenblicklich nach grün um und geht dann nach und nach in gelb über.

4,673 mg Subst.: 12,350 mg CO_2, 2,065 mg H_2O. — 3,117 mg Subst.: 0,135 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$	Ber. C 71,91	H 4,87	N 5,24
	Gef. „ 72,08	„ 4,94	„ 5,10

5. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäureanilid

Die Versuche, das Anilid aus dem Methylester der Lactoncarbonsäure mit Anilin, mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln, bei niedriger Temperatur oder bei Wasserbadtemperatur zu erhalten, scheiterten. Beim Erhitzen des Esters mit siedendem Anilin entstand 3-Phenylphthalid. Aus dem Chlorid der Säure konnte das Anilid nur in Spuren erhalten werden. Dagegen gelingt seine Darstellung folgendermaßen:

Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Amid der Reihe in 2 g Anilin 24 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden. Dann läßt man die violett gewordene Flüssigkeit erkalten, säuert mit Salzsäure ein und saugt das fast schwarze Reaktionsprodukt ab. Mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 131°. Ausbeute etwa 70% d. Th. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

4,696 mg Subst.: 13,185 mg CO_2, 1,980 mg H_2O. — 4,764 mg Subst.: 0,174 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$	Ber.	C 76,60	H 4,56	N 4,26
	Gef.	„ 76,57	„ 4,71	„ 4,30

6. 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure-p-anisidid

Eine Lösung von 0,5 g Amid der Reihe und 2 g p-Anisidin in 50 ccm Xylol wird etwa 48 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Hälfte des Lösungsmittels i. V. abdestilliert und der Rest der Lösung der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es scheidet sich eine schwarzbraun gefärbte, krystallinische Masse aus, die mit siedendem Äther ausgezogen wird. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus Ligroin nmkrystallisiert. Farblose Nädelchen vom Schmp. 172°. Ausbeute etwa 35% d.Th. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwer löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst farblos, verd. wäßriges Alkali löst nicht.

4,729 mg Subst.: 12,770 mg CO_2, 2,070 mg H_2O. — 4,261 mg Subst.: 0,145 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$	Ber.	C 73,54	H 4,74	N 3,90
	Gef.	„ 73,65	„ 4,90	„ 3,98

7. 3-Phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-phthalimidin

Man erhitzt 0,5 g des Isochinolinkörpers (vgl. S. 258) mit 2 g p-Anisidin 4 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden. Nach dem Erkalten pulvrisiert man den schwarzen Schmelzkuchen und krystallisiert ihn mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus viel Methylalkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

Eine Mischprobe mit dem bei 193° schmelzenden Ausgangsstoff gab eine Depression von 21°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und Ligroin.

Die Verbindung ist identisch mit der von Pfeiffer und de Waal[1]) auf anderem Wege erhaltenen Verbindung gleicher Zusammensetzung, deren Schmelzpunkt ebenfalls zu 201° angegeben wird. Eine Mischprobe gab keine Depression.

4,366 mg Subst.: 0,165 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,44 Gef. N 4,48

8. 3-Phenyl-2-(p-dimethylamino-phenyl)-phthalimidin

Man erhitzt 0,5 g Isochinolinkörper (vgl. S. 258) $^1/_2$ Stde. lang mit 1,5 g Dimethyl-p-phenylendiamin am Steigrohr zum Sieden, läßt erkalten, pulvrisiert die erstarrte Schmelze und zieht sie mit 10 ccm heißem Alkohol aus. Aus der Alkohollösung erhält man geringe Mengen von 3-Phenylphthalid. Der graugrün gefärbte Rückstand wird mehrmals aus viel Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Feine, blaßgelbe Nädelchen, die bei 270—271° unter Bräunung schmelzen und sich leicht in Benzol, Pyridin und Eisessig lösen, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Äther und Petroläther.

Das Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit der von Pfeiffer und de Waal[2]) aus 3-Phenylphthalid und Dimethyl-p-phenylendiamin dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung (Schmp. 271°). Eine Mischprobe beider Substanzen gab keine Depression.

2,987 mg Subst.: 0,221 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{22}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,54 Gef. N 8,60

C. Benzilsäureanilid

1. 2,4-Dioxo-3,5,5-triphenyl-oxazolidin

Man erwärmt 5 g gut getrockneten Benzilsäuremethylester[3]) mit 1,5 g Phenylisocyanat etwa $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Der Ester löst sich bald auf, dann

[1]) Liebigs Ann. Chem. **520**, 200 (1935).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **520**, 198 (1935).
[3]) Darstellung vgl. S. F. Acree, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2765 (1904).

erstarrt die Lösung zu einem Krystallkuchen, der pulvrisiert und aus viel Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 70% d. Th. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, die leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer löslich in Alkohol sind. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung nicht auf.

5,534 mg Subst.: 15,525 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 2,822 mg Subst.: 0,111 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$	Ber.	C 76,59	H 4,56	N 4,26
	Gef.	„ 76,51	„ 4,55	„ 4,61

2. Benzilsäureanilid

Man erhitzt das so gewonnene, gut pulvrisierte Oxazolidinderivat 10 Min. lang mit 20 ccm 20%-iger wäßriger Natronlauge zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man das doppelte Volumen Wasser hinzu, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus viel Ligroin oder aus Alkohol um. Ausbeute etwa 65% d. Th. Aus Ligroin: Farblose Nadeln, aus Alkohol: Farblose dicke Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Lambling[1]) gibt für das aus dem Phenylurethan des Benzilsäureäthylesters erhaltene Produkt den Schmelzpunkt zu 175° an. Schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton; schwer löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst das Anilid mit tief violetter Farbe (Ablauf braun-violett[2]); die Farbe verblaßt aber allmählich und geht schließlich in gelb über.

5,441 mg Subst.: 15,750 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 3,249 mg Subst.: 0,131 mg N (15°, 747 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$	Ber.	C 79,21	H 5,61	N 4,65
	Gef.	„ 78,95	„ 5,55	„ 4,70.

[1]) Bull. Soc. chim [III] 27, 873 (1902).

[2]) Benzilsäure selbst besitzt eine carminrote Halochromie.

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Zum Isomerieproblem der Disalicylide

1. Mitteilung:

Über das Disalicylsäure-anhydrid und seine Umwandlung in α- und β-Disalicylid

Von **Ludwig Anschütz** und **Robert Neher**[1])

(Eingegangen am 23. September 1941)

Nachstehend veröffentlichen wir die ersten Ergebnisse einer in Angriff genommenen Untersuchung über das Isomerieproblem der beiden Disalicylide, auf dessen mögliche Bedeutung erst neuerdings H. Meerwein[2]) hingewiesen hat.

Die beiden Disalicylide sind bereits seit geraumer Zeit bekannt. Das bei 199—200° schmelzende Isomere ist im Jahre 1901 von A. Einhorn und H. Pfeiffer[3]) aus Salicylsäure erhalten worden, in deren eisgekühlte Lösung in Pyridin sie Phosgen einleiteten; es wird nach einem Vorschlage von R. Anschütz[4]) als β-Disalicylid bezeichnet, während das von ihm im Jahre 1919 durch Vakuumdestillation von Acetylsalicylsäure (Aspirin) dargestellte Isomere vom Schmp. 213° den Namen α-Disalicylid[5]) erhielt. Es entsteht bei dieser Reaktion neben der Einhorn-Pfeifferschen Verbindung in

---

[1]) Vgl. die Diplomarbeit von R. Neher, Brünn, Juli 1941.

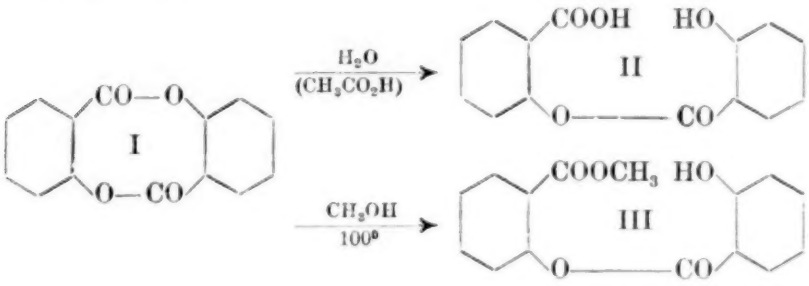
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **74**, 52 (1941).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2951 (1901).

[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1880 (1919).

[5]) G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2224 (1919), bezeichnet das α-Disalicylid als Salo-salicylid.

überwiegender Menge und erweist sich durch sein chemisches Verhalten[1]) als der wahre, dem Lactid entsprechende Doppelester der Salicylsäure (I); das α-Disalicylid nimmt nämlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen Wasser, Methylalkohol, Ammoniak und Arylamine in äquimolekularer Menge auf, wobei sich unter halbseitiger Aufspaltung seines Moleküls O-Salicoyl-salicylsäure (Diplosal) (II) bzw. ihr Methylester (III), ihr Amid oder Arylamid bildet, z. B.:



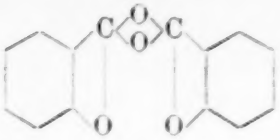
Eine ähnliche Aufspaltung des β-Disalicylids ist bisher niemals gelungen; es erweist sich als viel beständiger gegen die angeführten Reagenzien, mit denen es sich bei genügend energischen Bedingungen schließlich unter Bildung von Salicylsäurederivaten umsetzt. Dennoch bestehen sehr nahe Beziehungen zwischen den beiden Disalicyliden; jedes von ihnen liefert, in reinem Zustande i. V. erhitzt, ein Gemisch der beiden Isomeren (in dem stets die α-Verbindung vorherrscht). Hierdurch wird es verständlich, daß die meisten Bildungsweisen von Disalicyliden, da sie auf Hitzespaltungen beruhen, ebenfalls zu Gemischen der beiden Isomeren führen; dies ist z. B. nachgewiesen für die i. V. vorgenommene thermische Zersetzung des Tetrasalicylids, des Polysalicylids, der Acetylsalicylsäure und ihres Anhydrids, sowie der O-Salicoyl-salicylsäure und ihrer Acetylverbindung.

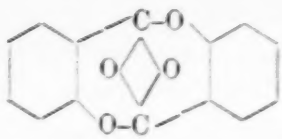
R. Anschütz[2]) hat für das β-Disalicylid die nachstehenden Formeln IV und V in Erwägung gezogen:

---

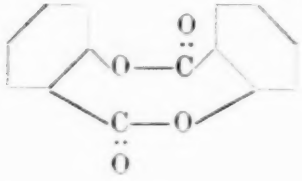
[1]) Vgl. R. Anschütz und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1875 (1919); J. prakt. Chem. [2] **105**, 158 (1922/23); Liebigs Ann. Chem. **439**, 1 (1924); G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2224 (1919).

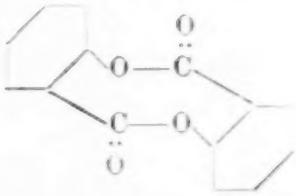
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1882 (1919).

IV 

V 

Fritz Höhn[1]) hat dagegen die Meinung ausgesprochen, das β-Disalicylid besitze die gleiche Struktur (I) wie das α-Disalicylid und der Unterschied zwischen beiden Verbindungen bestehe darin, daß der achtgliedrige Heteroring einmal in einer cis-Form (entsprechend der „Wannenform" des Cyclohexans) und das andere Mal in einer trans-Form (entsprechend der „Sesselform" des Cyclohexans) vorliege (VI und VII):

VI 

VII 

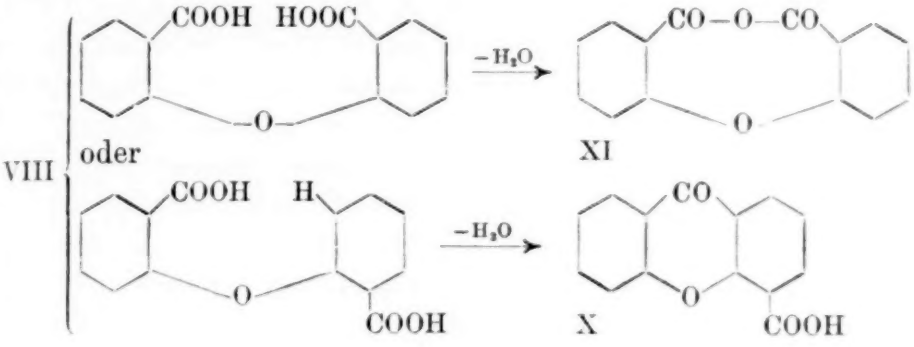
Mit der von Fritz Höhn vorgeschlagenen Deutung stehen viele Tatsachen der Disalicylidchemie im Einklang, aber nicht alle. So ist es z. B. nicht ohne weiteres verständlich, warum sich daß β-Disalicylid im Gegensatz zur α-Verbindung bisher niemals zu O-Salicoyl-salicylsäure-derivaten hat aufspalten lassen. Unerklärt bleibt des weiteren die Tatsache, daß R. Anschütz[2]) und Mitarbeiter trotz sorgfältigster Suche unter den thermischen Umwandlungsprodukten der 3 Kresotinsäuren keine dem β-Disalicylid entsprechenden β-Dikresotide neben den α-Dikresotiden haben auffinden können.

Im Hinblick auf diese Unklarheiten muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß dem β-Disalicylid vielleicht doch eine andere Struktur zukommt als dem α-Isomeren. Die von R. Anschütz vorgeschlagenen Formeln (IV und V) sind wenig wahrscheinlich, da die angenommenen kondensierten Ringsysteme ungewöhnlich große Spannungen aufweisen würden. Doch hat R. Anschütz früher einmal die Lösung des Disalicylidproblems darin gesehen, daß dem einen der beiden Isomeren (allerdings der α-Verbindung) die Formel des Anhydrids der

[1]) Vgl. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 12. Aufl., Bd. II, 2, S. 392.

[2]) Liebigs Ann. Chem. **439**, 8 (1924).

Disalicylsäure zukomme, das er gemeinsam mit W. Claasen[1]) aus dieser Säure durch Wasserspaltung darzustellen suchte (VIII ⟶ IX). Die Wasserabspaltung verlief jedoch unter mehrfach abgeänderten Bedingungen stets so, daß statt des gewünschten Anhydrids (IX) die Xanthon-4-carbonsäure (X) erhalten wurde:



Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob vielleicht dem β-Disalicylid die Formel des Disalciylsäureanhydrids (IX) zukomme. Für wahrscheinlich hielten wir dies nicht; dennoch schien es uns notwendig, volle Klarheit über diese Frage zu erlangen. Wir haben daher die erwähnten Versuche von R. Anschütz und W. Claasen wieder aufgenommen und dabei gefunden, daß es sowohl durch Umanhydrisierung mit Essigsäureanhydrid wie auch durch Einwirkung von Thionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin gelingt, aus der Disalicylsäure ihr Anhydrid darzustellen (VIII ⟶ IX).

Das so erhaltene Disalicylsäure-anhydrid (IX) ist eine farblose, schwerlösliche, aus Nitrobenzol umkrystallisierbare Verbindung vom Schmelzpunkt 248—250°. Durch Kochen mit wäßrigem Alkali bis zur Lösung und anschließenden Zusatz von Salzsäure läßt sich das Anhydrid in Disalicylsäure zurückverwandeln. Beim Erhitzen auf 200—230° unter 14 mm Druck verwandelt sich das Disalicylsäure-anhydrid in ein Gemisch von α- und β-Disalicylid. Es besteht also nicht der geringste Zweifel, daß für keines der beiden Disalicylide die Formel des Disalicylsäure-anhydrides in Frage kommt. Die thermische Umwandlung des Disalicylsäure-anhydrids in die beiden Disalicylide stützt

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 680 (1922).

dagegen die bereits von R. Anschütz[1]) ausgesprochene Ansicht, daß die Bildung der Disalicylide beim Erhitzen der Acetylsalicylsäure und ihres Anhydrids über die Zwischenstufe des Disalicylsäure-anhydrids hinwegläuft.

Um die Frage nach der Ursache der Disalicylidisomerie auch von der physikalischen Seite her einer Lösung entgegenzuführen, haben wir Herrn Prof. K. W. F. Kohlrausch, Graz, gebeten, die Ramanspektren der beiden Disalicylide aufnehmen zu lassen. Er hat diesen Wunsch in dankenswerter Weise erfüllt und uns bereits die vorläufigen Befunde an den ihm zur Verfügung gestellten völlig reinen Präparaten von α- und β-Disalicylid nebst einer ebenfalls vorläufigen Diskussion der beiden Ramanspektren übersandt. Da Herr Prof. Kohlrausch die Ergebnisse seiner noch im Gang befindlichen Untersuchung ausführlich zu veröffentlichen gedenkt, geben wir hier nur seine bisherigen wichtigsten Schlußfolgerungen wieder; sie lauten:

„1. Das Disalicylid hat zwei CO-Gruppen; wären diese eng gekoppelt, müßten sie (wie z. B. das Anhydrid) zwei CO-Frequenzen geben. Da die Koppelung im Achterring nur locker sein kann, fallen beide Frequenzen zu einer einzigen zusammen, vorausgesetzt, daß die beiden CO-Gruppen gleichartig eingebaut (substituiert) sind. Daraus folgt: Jede der beiden Substanzen hat zwei CO-Gruppen, die gleichartig eingebant sind. Keine der beiden Substanzen kann die von R. Anschütz vorgeschlagene Formel mit dem $C\langle\overset{O}{\underset{O}{\rangle}}C$-Ring besitzen, da für einen solchen keine Frequenz um 1700 cm^{-1} zu erwarten ist.

2. Für beide Substanzen ist es wegen des verhältnismäßig hohen Wertes der CO-Frequenz plausibel, daß die CO-Gruppe O-substituiert ist (besondere Exaltationen im Anhydrid und Benzoyl-superoxyd).

3. Da zu wenig Linien beobachtet wurden, gilt das Folgende mit Vorbehalt: Im Hinblick auf die Ähnlichkeit des α- und β-Spektrums erscheint die Annahme, daß es sich um cis- und trans-Form handelt, ebenfalls plausibel."

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 680—681 (1922); vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1882 (1919).

Wir bitten, uns das Isomerieproblem der Disalicylide einige Zeit zur ungestörten chemischen Bearbeitung zu überlassen.

Beschreibung der Versuche

Disalicylsäure-anhydrid (IX)

a) Darstellung aus Disalicylsäure und Essigsäure-anhydrid. 10 g Disalicylsäure, dargestellt nach der Vorschrift von R. Anschütz und W. Claasen[1]), werden in 120 g möglichst 100%igem Essigsäure-anhydrid gelöst. Nach 6-stündigem Kochen am Rückflußkühler wird aus der nun bräunlich-gelben Lösung die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäure-anhydrid abdestilliert, schließlich unter 14 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 150° (da Lösungsmittelreste die Aufarbeitung des Ansatzes sehr erschweren). Der erkaltete Rückstand wird nach seiner Erhärtung (die durch Zusatz von etwas Äther beschleunigt werden kann) aus dem Kolben mit wenig heißem Aceton herausgelöst. Beim Abkühlen scheidet sich aus der dunklen Lösung das rohe Disalicylsäure-anhydrid ab (widrigenfalls nach Einengen der Lösung oder nach Zusatz von etwas Petroläther). Nach dem Abnutschen wird das Anhydrid mit Aceton gewaschen und aus möglichst wenig Nitrobenzol auf dem Wasserbade umkrystallisiert (in siedendem Nitrobenzol zersetzt sich das Anhydrid teilweise). Zwecks Erhöhung der Ausbeute ist es ratsam, die Nitrobenzollösungen einige Tage stehen zu lassen. Aus der acetonischen Mutterlauge scheiden sich auf Zusatz von Wasser sofort braune Schmieren ab, die an der Luft nach einigen Tagen erhärten. Die so erhaltene bräunliche Masse hinterläßt beim Auskochen mit Alkohol noch geringe Mengen von Disalicylsäure-anhydrid, während aus dem alkoholischen Auszug durch Zugabe von Wasser ein beträchtlicher Teil unveränderter Disalicylsäure zurückgewonnen werden kann. Das rohe Disalicylsäure-anhydrid schmilzt bei 241—243° und enthält eine geringfügige Beimengung an Xanthon-4-carbonsäure, wie daraus hervorgeht, daß es sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und hellblauer Fluorescenz löst[2]). Diese Reaktion verschwindet nach

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 684 (1922).

[2]) Vgl. R. Anschütz u. W. Claasen, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 687 (1922).

dem Umkrystallisieren des Anhydrids aus Nitrobenzol und Nachwaschen mit Chloroform und Äther. Das reine Disalicylsäureanhydrid, das in einer Ausbeute von etwa 20% erhalten wird, schmilzt bei 248—250°.

b) Darstellung von Disalicylsäure-anhydrid durch Einwirkung von Thionylchlorid auf eine Lösung von Disalicylsäure in Benzol und Pyridin. In Anlehnung an die Vorschriften des DRP. 201325 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren [1]) verfährt man folgendermaßen: 10 g Disalicylsäure werden in 100 ccm Benzol und 6,12 g Pyridin unter Erwärmen gelöst. Auf die gut gekühlte Lösung läßt man unter Rühren 2,8 ccm Thionylchlorid in 25 ccm Benzol einwirken. Nach Beendigung der Reaktion, die sich unter Abscheidung von Pyridiniumchlorid und Entwicklung von Schwefeldioxyd vollzieht, fügt man zerstoßenes Eis und verd. Salzsäure zu dem Ansatz und schüttelt im Scheidetrichter so lange kräftig durch, bis sich alles Pyridiniumchlorid in der wäßrigen Schicht gelöst hat. Von dieser sowie der als zähe Masse abgeschiedenen unveränderten Disalicylsäure wird die benzolische Lösung des Disalicylsäure-anhydrides abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbliebene Disalicylsäure-anhydrid wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und gereinigt, wie unter a) angegeben. Die nach beiden Methoden dargestellten Präparate von Disalicylsäure-anhyrid schmelzen für sich sowie miteinander gemischt bei 248—250°. Das zweite Verfahren ergibt zwar eine etwas geringere Ausbeute als das erste, liefert aber ein reineres Rohprodukt (außer unveränderter Disalicylsäure keine störenden Beimengungen).

Das Disalicylsäure-anhydrid ist rein weiß und völlig geruchlos, praktisch unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schwerlöslich in Dioxan, Alkohol und Benzol, löslich in Nitrobenzol.

[1]) Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. **IX**, 933; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 996.

Elementaranalyse[1]) und Molekulargewichtsbestimmung lieferten die erwarteten Werte:

5,014 mg 4,777 mg, 0,1736 g, 0,2048 g Subst.: 12,860 mg, 12,260 mg, 0,4438 g, 0,5242 g CO_2, 1,560 mg, 1,480 mg, 0,0529 g, 0,0617 g H_2O.

$C_{14}H_8O_4$ (240,20)	Ber.	C 70,0	H 3,4
	Gef.	„ 70,0, 70,0	„ 3,5, 3,5
		69,8, 69,8	3,4, 3,4

0,0131, 0,0134, 0,0166 g Subst. in 0,1433, 0,1423, 0,2201 g Campher (Rast): 15,2°, 15,8°, 13,5° Depression (K = 40,0).

$C_{14}H_8O_4$	Ber. Mol.-Gew.	240
	Gef. „ „	241, 239, 224.

Rückspaltung des Disalicylsäure-anhydrids zu Disalicylsäure

Ein Anteil des erhaltenen Disalicylsäure-anhydrids wurde mit wäßrigem Alkali bis zur klaren Lösung gekocht. Sodann wurde mit Salzsäure angesäuert. Die hierbei gebildete Disalicylsäure schied sich voluminös ab. Sie schmolz nach der Reinigung für sich und gemischt mit einem synthetisch dargestellten Vergleichspräparat bei 225° u. Zers.[2]).

Destillation des Disalicylsäure-anhydrids unter vermindertem Druck

Ein Anteil des erhaltenen Disalicylsäure-anhydrids wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei ging unter 14 mm Druck und bei 200—230° ein bald erstarrendes Destillat über, das sich als ein Gemisch von α- und β-Disalicylid erwies, in dem erstere Verbindung überwog. Die Isomeren wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform getrennt. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben schmolz das α-Disalicylid bei 213°, das β-Disalicylid bei 199—200°. Die gleichen Schmelzpunkte zeigten Mischproben mit Präparaten der beiden Isomeren, die durch Vakuumdestillation von Aspirin[3]) und anschließende fraktionierte Krystallisation aus Chloroform gewonnen waren.

---

[1]) Die beiden Mikroanalysen vom Laboratorium Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

[2]) Vgl. R. Anschütz u. W. Claasen, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 684 (1922).

[3]) Vgl. R. Anschütz, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1883 (1919).

Erhitzt man Disalicylsäure-anhydrid im Schmelzpunktsröhrchen, so findet oberhalb seines Schmelzpunktes (248 bis 250°), und zwar bei etwa 255°, Zersetzung der Substanz unter Gasentwicklung statt. Wahrscheinlich geht hierbei das Anhydrid unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Xanthon über; denn der Inhalt des Schmelzpunktsröhrchens löst sich nach dem Versuch in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz. Bemerkenswerterweise zeigte der im Kolben verbliebene dunkelbraune Rückstand der Vakuumdestillation des Disalicylsäure-anhydrids nicht diese Reaktion mit Schwefelsäure.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany